# PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 13 — 1. Juli 1928 — Redaktionsschluß für Nr. 15 am 25. Juli 1928. — 29. Jahrgang


INHALT:


**Originalmitteilungen:**

P. Debye u. H. Falkenhagen, Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante starker Elektrolyte. S. 401.

J. Errera, Das elektrische Moment des Paraazoxyanisols. S. 426.

F. Regler, Vorläufige Mitteilung über die Theorie des Kontaktdetektors. S. 429.

P. Beck, Weitere Mitteilungen zum Kristalldetektorproblem. S. 436.

H. Lorenz, Der Geschoßwiderstand. S. 437.

E. Blechschmidt, Ein Ventil für Arbeiten in strömenden Gasen. S. 441.

F. Hauser, Über die Ursachen, welche die Lichtempfindlichkeit des Auges als Funktion der Wellenlänge des Lichtes bestimmen. S. 442.

G. I. Pokrowski, Über die Ursachen, welche die Lichtempfindlichkeit des Auges als Funktion der Wellenlänge des Lichtes bestimmen. S. 442.

J. J. Tichanowsky, Zur Theorie der Lichtzerstreuung in der Erdatmosphäre. S. 442.

**Besprechungen:**

E. Petzold, Elementare Raumakustik. S. 447.

J. Horn, Gewöhnliche Differentialgleichungen. S. 447.

H. v. Sanden, Mathematisches Praktikum. I. S. 447.

H. Remy, Die elektrolytische Wasserüberführung und ihre Bedeutung für die Theorie der wäßrigen Lösungen. S. 447.

Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. S. 447.

O. Ruff, Einführung in das chemische Praktikum. S. 448.

A. Mangin u. W. Tschikolew, Drei grundlegende und gemeinverständliche Arbeiten zur Scheinwerferfrage. S. 448.

**Personalien.** S. 448.

**Gesuche.** S. 448.


## ORIGINALMITTEILUNGEN.

### Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante starker Elektrolyte[1]).


Von P. Debye und H. Falkenhagen[2]).


Wir haben kürzlich[3]) die Vermutung ausgesprochen, daß bei starken Elektrolyten eine Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante experimentell[4]) auftreten müßte. Theoretisch ergab sich diese Erscheinung als Folge einer endlichen Relaxationszeit der Ionenatmosphäre. Wir hatten in unserer ersten Notiz hierüber weiter darauf hingewiesen, daß zwei wesentliche Verbesserungen, die wir zunächst des einfachen Verständnisses halber beiseite ließen, an unseren Rechnungen angebracht werden müßten, um die Frage nach der Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante von der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes quantitativ zu klären. Einmal unterliegen nämlich die Ionen in der Lösung Brownschen Bewegungsschwankungen, die sie neben ihrer geradlinigen Bewegung, die parallel dem äußeren elektrischen Felde verläuft, ausführen, und zweitens hat man auf die elektrophoretische Wirkung zu achten, die ebenfalls für die Gesetze der Leitfähigkeit von Bedeutung ist. In dieser Notiz wollen wir auf die beiden notwendigen Ergänzungen ausführlich eingehen. Wir stellen zunächst der Übersicht halber eine Disposition unserer Abhandlung voran.

Inhaltsübersicht.


I. § 1. Die allgemeinen Grundgleichungen nichtstationärer Vorgänge in starken Elektrolyten.
II. Dispersion der Kraftwirkung.
§ 2. Die Grundgleichungen für den Fall zweier Sorten von Ionen.
§ 3. Berechnung des asymmetrischen Potentials des schwingenden Ions.
§ 4. Berechnung der Kraftwirkung auf das schwingende Ion. („Absolutwert der Kraft" und „Phase" in Abhängigkeit von der Frequenz.)


1) Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 2. Juni in Dresden.

2) Fellow of the International Education Board.

3) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121—132, 1928 (im Text mit DF I bezeichnet).

4) Anzeichen einer Wirkung der Stoßdauer auf die Größe der Leitfähigkeit im Sinne unseres Effektes fand M. Wien (Ann. d. Phys. **83**, 340/41, 1927).

§ 5. Beispiel des KCl („Absolutwert der Kraft" und „Phase" als Funktion von $\omega\Theta$; $\Theta$ = Relaxationszeit, $\omega$ = Kreisfrequenz).
III. Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante.
§ 6. Allgemeine Formeln für die Leitfähigkeit.
§ 7. Allgemeine Formeln für den Dielektrizitätskonstantenüberschuß.
IV. Diskussion der Gesetze für die Leitfähigkeit an speziellen Beispielen.
§ 8. $q$-Werte, $\varkappa$-Werte, Relaxationszeiten $\Theta$ und Beweglichkeiten für die in IV. gewählten Beispiele. (Die Zahl $q$ hängt von den Wertigkeiten und Beweglichkeiten der beiden Ionenarten ab; $\varkappa$ ist die charakteristische Größe der Elektrolyttheorie.)
§ 9. Einfluß der Konzentration auf den Dispersionseffekt der Leitfähigkeit.
§ 10. Einfluß der Beweglichkeit.
§ 11. Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Temperatur.
§ 12. Einfluß der Wertigkeit und Leitfähigkeitsdefekte für die gewählten Beispiele im Falle der Frequenz $\omega = 0$.
§ 13. Die allgemeinen Formeln und die Interpolationstabelle zur Berechnung der Grenzleitfähigkeit jedes beliebigen Beispiels eines einfachen Elektrolyten.
Zusammenfassung.

## I. § 1. Die allgemeinen Grundgleichungen nichtstationärer Vorgänge in starken Elektrolyten.

Es handelt sich zunächst darum, zu untersuchen, wie die Brownsche Bewegung der Ionen den Dispersionseffekt beeinflußt. Wenn z. B. eine äußere elektrische Feldstärke auf den Elektrolyten einwirkt, so bewegen sich die Ionen nicht parallel dem Feld, sondern unterliegen noch Bewegungsschwankungen, die im wesentlichen auf der Wärmebewegung der Moleküle des Lösungsmittels beruhen. Wir müssen nun im folgenden diese ungeordnete Bewegung der Ionen mit berücksichtigen und wollen zunächst die ganz allgemeinen Grundgleichungen hierfür aufstellen[1]).

In dem starken Elektrolyten seien Ionen vorhanden der Sorten $1 \ldots i \ldots s$ mit den jeweiligen Ladungen $e_1 \ldots e_i \ldots e_s$. Im cm³ seien im Zeitmittel entsprechend an Ionen $n_1 \ldots n_i \ldots n_s$ vorhanden. Wir denken uns (vgl. Fig. 1) zwei im Raume festliegende Volumenelemente

Fig. 1.

an den Stellen $P$ und $Q$, die wir $dS_P$ bzw. $dS_Q$ nennen wollen. Die Koordinaten von $P$ seien $x_P, y_P, z_P$, die von $Q$ seien $x_Q, y_Q, z_Q$. Diese beiden Volumenelemente $dS_P$ und $dS_Q$ wollen wir nun während einer Zeit $\tau$ betrachten, die groß ist gegenüber der Zeitdauer einer Einzelschwankung eines Ions infolge der Brownschen Bewegung. Wir merken uns bis zur Zeit $\tau$ die Zeitintervalle, während derer sich in $dS_P$ ein Ion der Sorte $i$ oder in $dS_Q$ ein Ion der Sorte $j$ befinden. Es wird natürlich gelegentlich vorkommen, daß mehrere Ionen der Sorte $i$ bzw. $j$ in $dS_P$ bzw. $dS_Q$ gleichzeitig auftreten. Wenn wir die Größe dieser Volumenelemente sehr klein wählen, wird dieser Fall relativ sehr selten auftreten, so daß wir auf ihn ruhig verzichten dürfen. Die Summe dieser jeweiligen Zeitintervalle nennen wir $t_i$ bzw. $t_j$. Dabei ist, da $\tau$ hinreichend groß ist

$$\frac{t_i}{\tau} = n_i dS_P \qquad \frac{t_j}{\tau} = n_j dS_Q. \tag{1}$$

Ferner bilden wir die Summe aller Zeitintervalle, während welcher sich gleichzeitig in $dS_P$ ein Ion der Sorte $i$ und in $dS_Q$ ein Ion der Sorte $j$ befinden. Die Summe dieser Intervalle innerhalb der Zeit $\tau$ nennen wir $t_{iP}^{jQ}$. Wenn im Zeitmittel die Zahl der Ionen der Sorte $j$ im cm³, die in der Umgebung eines $i$-Ions liegen, mit $n_{iP}^{jQ}$ bezeichnet wird und die Konzentration (Zahl der betreffenden

1) Für den stationären Fall hat Onsager die Formeln für die Leitfähigkeit berechnet. (Vgl. L. Onsager, Physik. Zeitschr. **28**, 277, 1927.) Dieser Paragraph enthält teilweise eine nur äußerlich abgeänderte Darstellung seiner Ausführungen.

Ionen pro cm³) der $i$-Ionen in der Umgebung eines $j$-Ions mit $n_{jQ}^{iP}$, so gilt

$$\frac{t_{iP}^{jQ}}{t_i} = n_{iP}^{jQ} dS_Q \qquad \frac{t_{jQ}^{iP}}{t_j} = n_{jQ}^{iP} dS_P. \tag{2}$$

Die Zeiten $t_{iP}^{jQ}$ und $t_{jQ}^{iP}$ müssen nun übereinstimmen bei festgegebener Lage der Volumenelemente $dS_P$ und $dS_Q$, folglich gilt

$$t_{iP}^{jQ} = t_{jQ}^{iP}. \tag{2'}$$

Aus (2, 2') im Verein mit (1) ergibt sich die Beziehung

$$t_{iP}^{jQ} = n_i n_{iP}^{jQ} \tau dS_P dS_Q = n_j n_{jQ}^{iP} \tau dS_P dS_Q,$$

d. h.

$$n_i n_{iP}^{jQ} = n_j n_{jQ}^{iP}. \tag{3}$$

Für die Größe $n_i n_{iP}^{jQ}$ führen wir nun die Abkürzung

$$n_i n_{iP}^{jQ} = n_j n_{jQ}^{iP} = w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP} \tag{3'}$$

ein. $w_{iP}^{jQ}$ bedeutet eine Verteilungsfunktion für die Häufigkeit derjenigen Konfigurationen, bei denen sich gleichzeitig in $dS_P$ ein Ion der Sorte $i$ und in $dS_Q$ ein Ion der Sorte $j$ befinden. Kennt man die Wahrscheinlichkeitsfunktion $w_{iP}^{jQ}$ so kann man bei bekanntem $dS_P dS_Q$ sofort angeben, während welcher Zeitdauer ($t_{iP}^{jQ}$) innerhalb der Beobachtungszeit $\tau$ sich gleichzeitig in $dS_P$ $i$-Ionen und in $dS_Q$ $j$-Ionen befinden. Innerhalb der Zeit $\tau$ denken wir uns eine außerordentlich große Zahl von Kombinationen von Volumenelementen $dS_P$ und $dS_Q$. Diese Zahl wollen wir mit $N$ bezeichnen[1]). Notieren wir uns die Zeitintervalle, während welcher sich in $dS_P$ ein Ion der Sorte $i$ und gleichzeitig in $dS_Q$ ein Ion der Sorte $j$ befinden, — diese Zeit nannten wir ja $t_{iP}^{jQ}$ — und merken wir uns die entsprechende Zahl $N_{iP}^{jQ}$ der Doppelelemente, $dS_P$; $dS_Q$, so ist

$$\frac{N_{iP}^{jQ}}{N} = \frac{t_{iP}^{jQ}}{\tau} = w_{iP}^{jQ} dS_P dS_Q. \tag{4}$$

Die vorher beschriebenen Beobachtungen mögen während einer kleinen Zeit $\tau$ folgend auf den Zeitmoment $t$ ausgeführt worden sein. Wir machen jetzt ebensolche Beobachtungen in einem Zeitintervall $\tau$ folgend auf den Zeitmoment $t + \Delta t$. Wir finden nun an Stelle von $N_{iP}^{jQ}$-Kombinationen eine Zahl $N_{iP}^{jQ} + \Delta N_{iP}^{jQ}$. Diese Zahl bedeutet die Anzahl Doppelelemente, die während $\tau$ so gefüllt sind, daß in $dS_P$ ein $i$-Ion und in $dS_Q$ ein $j$-Ion vorhanden sind, wobei diese Beobachtung nach der Zeit $t + \Delta t$ ausgeführt worden ist. Die Verteilungsfunktion $w_{iP}^{jQ}$ erfährt demnach für alle nichtstationären Vorgänge eine zeitliche Änderung. Diese Änderung $\Delta N_{iP}^{jQ}$ können wir aber in folgender Weise berechnen. Während sich ein $i$-Ion in $dS_P$ aufhält, kann ein $j$-Ion in $dS_Q$ hineinwandern. Diese Entstehungsart komme im Laufe der Zeit $\tau$ : $A_{io}^{ij}$ mal vor. Oder es kann während des Aufenthalts eines $j$-Ions in $dS_Q$ ein $i$-Ion in $dS_P$ hineinwandern. Diese zweite Entstehungsart komme während der Zeit $\tau$ : $A_{oj}^{ij}$ mal vor. Wir setzen

$$A_{oj}^{ij} + A_{io}^{ij} = Z_+.$$

Oder aber es kann, während sich ein $i$-Ion in $dS_P$ aufhält, ein $j$-Ion aus $dS_Q$ hinauswandern oder auch während des Aufenthalts eines $j$-Ions in $dS_Q$ ein $i$-Ion aus $dS_P$ hinauswandern. Die erste Entstehungsart trete im Laufe der Zeit $\tau$ : $A_{ij}^{io}$ mal auf, die zweite $A_{ij}^{oj}$ mal. Wir setzen

$$A_{ij}^{oj} + A_{ij}^{io} = Z_-.$$

Folglich ist

$$\frac{\Delta N_{iP}^{jQ}}{N} = \frac{Z_+ - Z_-}{\tau} \Delta t$$

[1]) Die in I benutzte Zahl $N$ hat nichts zu tun mit $N$ in IV. In IV bedeutet $N$ die Loschmidtsche Zahl pro Mol.

oder wenn wir

$$Z_+ - Z_- = Z$$

setzen, gilt

$$\frac{\Delta N_{iP}^{jQ}}{N} = \frac{Z}{\tau}\Delta t.$$

Gemäß (4) ist folglich

$$\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} dS_P dS_Q = \frac{Z}{\tau}. \tag{5}$$

Wir brauchen jetzt bloß noch $Z$ auszurechnen. Zu dem Zweck führen wir die mittlere Geschwindigkeit der $j$-Ionen in der Umgebung eines $i$-Ions ein. Wir nennen diese Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}$. Der Überschuß an $j$-Ionen, die pro Zeiteinheit in ein Volumenelement $dS_Q$ mehr hinein- als hinauswandern, ist

$$-\operatorname{div}_Q\left(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right)dS_Q.$$

Der Index $Q$ bedeutet, daß die partiellen Differentialquotienten, welche für die Divergenzbildung maßgebend sind, jeweils nach den Koordinaten $x_Q$, $y_Q$, $z_Q$ zu nehmen sind.

Multiplizieren wir diese Größe mit der Summe aller Zeitintervalle $t_i$, welche im Zeitintervall $\tau$ vorkommen und während derer sich in $dS_P$ wirklich ein $i$-Ion aufhält, so ergibt sich

$$-t_i \operatorname{div}_Q\left(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right)dS_Q.$$

Dieser Überschuß an $j$-Ionen in der Umgebung eines $i$-Ions während der Zeit $\tau$ muß aber gerade gleich $A_{io}^{ij} - A_{ij}^{io}$ sein. Folglich gilt

$$A_{io}^{ij} - A_{ij}^{io} = -t_i dS_Q \operatorname{div}_Q\left(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right).$$

Entsprechend folgt für den Überschuß an $i$-Ionen in $dS_P$ bei gleichzeitigem Aufenthalt eines $j$-Ions in $dS_Q$ während der Zeit $\tau$

$$A_{oj}^{ij} - A_{ij}^{oj} = -t_j \operatorname{div}_P\left(n_{jQ}^{iP}\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}\right)dS_P$$

Folglich wird

$$Z = -t_i \operatorname{div}_Q\left(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right)dS_Q - t_j \operatorname{div}_P\left(n_{jQ}^{iP}\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}\right)dS_P$$

oder

$$\frac{Z}{\tau} = -\left[n_i \operatorname{div}_Q\left(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right) + n_j \operatorname{div}_Q\left(n_{jQ}^{iP}\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}\right)\right]dS_P dS_Q.$$

Im Verein mit (5) ergibt sich also

$$\begin{aligned}\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} &= -\left[n_i \operatorname{div}_Q\left(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right) + n_j \operatorname{div}_P\left(n_{jQ}^{iP}\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}\right)\right] \\ &= -\left[\operatorname{div}_Q\left(w_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right) + \operatorname{div}_P\left(w_{jQ}^{iP}\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}\right)\right].\end{aligned} \tag{6}$$

Die Indizes $P$ bzw. $Q$, mit welcher div versehen ist, weisen darauf hin, daß die jeweiligen partiellen Differentialquotienten nach $x_P, y_P, z_P$ bzw. $x_Q, y_Q, z_Q$ zu bilden sind. Nach (3') ist $w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}$. Wir wollen jetzt die Gleichung (6), die für nichtstationäre Vorgänge gilt, auf den Fall der Leitfähigkeit anwenden. Zu dem Zweck brauchen wir nur zu bedenken, daß als Ursache der Geschwindigkeit der Ionen 1. elektrische Kräfte und 2. die Wärmebewegung in Frage kommen. Von den Strömungen in der Flüssigkeit können wir mit Debye und Hückel absehen, wenn wir den Fall sehr verdünnter Lösungen zugrunde legen. Legt man die verallgemeinerten Gleichungen der Brownschen Bewegung zugrunde, und nennt man $\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}$ die äußere Kraft, die auf das $j$-Ion in $dS_Q$ wirksam ist, wobei sich dieses in der Umgebung eines $i$-Ions befindet, $k$ die Boltzmannsche Konstante, $T$ die absolute Temperatur und $\varrho_j$ die Reibungsgröße der Ionen der Sorte $j$, so wird die mittlere Geschwindigkeit des $j$-Ions infolge der Wärmebewegung $\frac{-kT}{\varrho_j w_{iP}^{jQ}} \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ}$; die Geschwindigkeit des $j$-Ions infolge der Einwirkung der Kraft ist $\frac{\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}}{\varrho_j}$. Folglich ist die Gesamtgeschwin-

digkeit des $j$-Ions

$$\mathfrak{v}_{iP}^{jQ} = \left[\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - \frac{kT}{w_{iP}^{jQ}} \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ}\right] \frac{1}{\varrho_j} \qquad (7)$$

Ebenso gilt

$$\mathfrak{v}_{jQ}^{iP} = \left[\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - \frac{kT}{w_{jQ}^{iP}} \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP}\right] \frac{1}{\varrho_i} \qquad (7')$$

Unsere Gleichung (6) geht also über in

$$\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = -\frac{1}{\varrho_j} \operatorname{div}_Q \left[w_{iP}^{jQ} \mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - kT \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ}\right] - \frac{1}{\varrho_i} \operatorname{div}_P \left[w_{jQ}^{iP} \mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - kT \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP}\right]. \qquad (8)$$

Für den Fall der Leitfähigkeit wird, wenn wir die äußere elektrische Feldstärke mit $\mathfrak{E}$ bezeichnen,

$$\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} = -e_j \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} + e_j \mathfrak{E} \qquad \mathfrak{K}_{jQ}^{iP} = -e_i \operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^{P} + e_i \mathfrak{E}. \qquad (9)$$

Hierin bedeutet $\psi_{iP}^{Q}$ das Potential, welches von der Ionenatmosphäre der $i$-Ionen herrührt, an der Stelle des $j$-Ions. Ebenso ist $\psi_{jQ}^{P}$ das Potential, welches von der Ionenatmosphäre des $j$-Ions herrührt an der Stelle des $i$-Ions. Diese beiden Potentiale müssen den Poissonschen Gleichungen genügen

$$\operatorname{div}_Q \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} = -\frac{4\pi}{D} \sum_j n_{iP}^{jQ} e_j = -\frac{4\pi}{n_i D} \sum_j w_{iP}^{jQ} e_j \qquad (10)$$

$$\operatorname{div}_P \operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^{P} = -\frac{4\pi}{D} \sum_i n_{jQ}^{iP} e_i = -\frac{4\pi}{n_j D} \sum_i w_{jQ}^{iP} e_i \qquad (10')$$

Wählen wir den Spezialfall des Gleichgewichts, betrachten wir also einen homogenen stromlosen Elektrolyten, so gilt nach (7)

$$-w_{iP}^{jQ} e_j \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} - kT \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ} = 0.$$

D. h. in diesem Fall wird die Verteilungsfunktion[1])

$$w_{iP}^{jQ} = n_i n_j e^{-\frac{e_j \psi_{iP}^{Q}}{kT}}. \qquad (11)$$

Ebenso folgt

$$w_{jQ}^{iP} = n_i n_j e^{-\frac{e_i \psi_{jQ}^{P}}{kT}} \qquad (11')$$

Setzen wir

$$\psi_{iP}^{Q} = e_i g(r) \qquad (11'')$$

$$\psi_{jQ}^{P} = e_j g(r), \qquad (11''')$$

worin $g(r)$ nur von der Entfernung $r$ des $i$-Ions vom $j$-Ions abhängt, so entsteht nach (10) und (10') für $g(r)$ die Differentialgleichung, wenn entsprechend dem ursprünglichen Verfahren von Debye und Hückel die Exponentialfunktion durch ihre Entwicklung ersetzt wird:

$$\Delta g(r) = g(r) \frac{4\pi}{DkT} \sum n_j e_j^2 = \varkappa^2 g(r). \qquad (11'''')$$

Man gelangt damit in diesem stationären Fall, also auch unter Berücksichtigung der Brownschen Bewegung zu der Differentialgleichung, wie sie Debye und Hückel für den Fall des ruhenden Ions benutzt haben. Sie gilt nur für sehr verdünnte Lösungen. Dann ist auch (3') erfüllt. Setzt man

1) Die multiplikative Konstante $n_i n_j$ ist so bestimmt, daß in großer Entfernung vom zentralen Ion die gewöhnliche regellose, der vorgegebenen Dichte entsprechende Verteilung resultiert.

(9) in (8) ein, so entsteht

$$\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = \frac{1}{\varrho_j}\operatorname{div}_Q\left[e_j w_{iP}^{jQ}\operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} + kT\operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ} - e_j \mathfrak{E} w_{iP}^{jQ}\right] + \frac{1}{\varrho_i}\operatorname{div}_P\left[e_i w_{jQ}^{iP}\operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^{P} + kT\operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP} - e_i \mathfrak{E} w_{jQ}^{iP}\right]. \tag{12}$$

Wir wollen jetzt die Abweichungen von der stationären Verteilung, wie sie durch die Beziehungen (11), (11′), (11″), (11‴), (11⁗) charakterisiert ist, näher untersuchen. Da (vgl. 3)

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}$$

ist, setzen wir zur Vereinfachung der Schreibweise:

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP} = w_{ij} \tag{13}$$

Ferner bestimme $f_{ij}$ die Abweichungen von der vollkommen regellosen Anordnung der Ionen; d. h. wir schreiben

$$w_{ij} = n_i n_j + f_{ij} \tag{14}$$

Folglich geht unsere Differentialgleichung für $f_{ij}$ über in

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = \frac{1}{\varrho_j}\left[-\frac{n_i n_j e_j}{n_i D}\,4\pi\sum_p f_{ip}e_p + kT\Delta_Q f_{ij} - e_j\mathfrak{E}\operatorname{div}_Q f_{ij}\right] + \frac{1}{\varrho_i}\left[-\frac{n_i n_j e_i}{n_j D}\,4\pi\sum_p f_{pj}e_p + kT\Delta_P f_{ij} - e_i\mathfrak{E}\operatorname{div}_P f_{ij}\right] \tag{15}$$

oder

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = \frac{1}{\varrho_j}\left[kT\Delta_Q f_{ij} - \frac{4\pi n_j e_j}{D}\sum_p f_{ip}e_p - e_j\mathfrak{E}\operatorname{div}_Q f_{ij}\right] + \frac{1}{\varrho_i}\left[kT\Delta_P f_{ij} - \frac{4\pi n_i e_i}{D}\sum_p f_{pj}e_p - e_i\mathfrak{E}\operatorname{div}_P f_{ij}\right]. \tag{15′}$$

Wir setzen weiter die uns interessierende Verteilungsfunktion $f_{ij}$ bei Einführung der relativen Koordinaten $x, y, z$:

$$f_{ij} = F_{ij}(x, y, z). \tag{16}$$

Darin ist

$$x = x_Q - x_P, \qquad y = y_Q - y_P, \qquad z = z_Q - z_P. \tag{17}$$

Folglich wird

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial x_Q} = \frac{\partial F_{ij}}{\partial x}, \quad \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_P} = -\frac{\partial F_{ij}}{\partial x} \ldots$$
$$\frac{\partial^2 f_{ij}}{\partial x_Q^2} = \frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 f_{ij}}{\partial x_P^2} = \frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial x^2} \ldots \tag{18}$$

Weiter wirke die äußere elektrische Feldstärke parallel $x$ und $\mathfrak{E}_x$ werde mit $X$ bezeichnet. Dann lautet die partielle Differentialgleichung für $F_{ij}$

$$\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = kT\left(\frac{1}{\varrho_i}+\frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta F_{ij} + \left(\frac{e_i}{\varrho_i}-\frac{e_j}{\varrho_j}\right)X\frac{\partial F_{ij}}{\partial x} - \frac{4\pi}{D}\left(\frac{n_i e_i}{\varrho_i}\sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right). \tag{19}$$

Diese Gleichungen (19) sind die allgemeinen Grundgleichungen, die den Leitfähigkeitsproblemen auch im nichtstationären Falle zugrunde liegen. Wir wollen jetzt die Gleichungen (19) auf den Fall spezialisieren, wo wir es nur mit zwei verschiedenen Sorten von Ionen zu tun haben. Dieser Fall wird den folgenden Erörterungen stets zugrunde liegen. Wenn wir im weiteren Verlauf dieser Arbeit von einfachen Elektrolyten sprechen, so meinen wir stets solche, die zwei Sorten von Ionen enthalten, also z. B. KCl, $MgCl_2$ usf.

## II. Dispersion der Kraftwirkung für starke Elektrolyte.

### § 2. Die Grundgleichungen für den Fall zweier Sorten von Ionen.

Der Elektrolyt möge nur zwei Sorten von Ionen enthalten. Es treten dann die vier Funktionen $F_{11}$, $F_{22}$, $F_{12}$, $F_{21}$ auf. Diese vier Funktionen haben den vier Gleichungen zu genügen

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_{11}}{\partial t} &= \frac{2kT}{\varrho_1}\Delta F_{11} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1F_{11}+e_2F_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1F_{11}+e_2F_{12})\\
\frac{\partial F_{22}}{\partial t} &= \frac{2kT}{\varrho_2}\Delta F_{22} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1F_{12}+e_2F_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1F_{21}+e_2F_{22})\\
\frac{\partial F_{12}}{\partial t} &= kT\left(\frac{1}{\varrho_1}+\frac{1}{\varrho_2}\right)\Delta F_{12} + \left(\frac{e_1}{\varrho_1}-\frac{e_2}{\varrho_2}\right)X\frac{\partial F_{12}}{\partial x}\\
&\quad - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_1e_1}{\varrho_1}(e_1F_{12}+e_2F_{22}) + \frac{n_2e_2}{\varrho_2}(e_1F_{11}+e_2F_{12})\right]\\
\frac{\partial F_{21}}{\partial t} &= kT\left(\frac{1}{\varrho_1}+\frac{1}{\varrho_2}\right)\Delta F_{21} + \left(\frac{e_2}{\varrho_2}-\frac{e_1}{\varrho_1}\right)X\frac{\partial F_{21}}{\partial x}\\
&\quad - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_2e_2}{\varrho_2}(e_1F_{11}+e_2F_{21}) + \frac{n_1e_1}{\varrho_1}(e_1F_{21}+e_2F_{22})\right].
\end{aligned} \tag{20}$$

Wir wollen nun annehmen, das $X$ sehr klein ist und periodische Schwingungen mit der Kreisfrequenz $\omega$ ausführt. Es gilt also

$$\begin{aligned}
X &= Ee^{i\omega t}\\
F_{ij} &= F_{ij}^{\,0} + g_{ij}
\end{aligned} \tag{21}$$

dabei ist $g_{ij}$ klein gegenüber $F_{ij}^{\,0}$, eine Annahme, die innerhalb des Gültigkeitsbereiches des Ohmschen Gesetzes also für kleine Feldstärken $E$ richtig ist. Gemäß (11, 11′ ...) bestimmt sich $F_{ij}^{\,0}$ zu:

$$F_{ij}^{\,0} = n_i n_j\left(1 - \frac{e_ie_j}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) \tag{22}$$

Die Abweichungen $g_{ij}$ der Verteilungsfunktion werden ebenfalls harmonische Schwingungen mit derselben Kreisfrequenz $\omega$ ausführen. Wir setzen also an

$$g_{ij} = G_{ij}e^{i\omega t}$$

Unter Einführung dieser Bezeichnungen in (20) entstehen die Gleichungen

$$\begin{aligned}
&\frac{2}{\varrho_1}kT\Delta G_{11} - i\omega G_{11} - \frac{4\pi n_1e_1}{D\varrho_1}(e_1G_{11}+e_2G_{21}) - \frac{4\pi n_1e_1}{D\varrho_1}(e_1G_{11}+e_2G_{12}) = 0\\
&\frac{2}{\varrho_2}kT\Delta G_{22} - i\omega G_{22} - \frac{4\pi n_2e_2}{D\varrho_2}(e_1G_{12}+e_2G_{22}) - \frac{4\pi n_2e_2}{D\varrho_2}(e_1G_{21}+e_2G_{22}) = 0
\end{aligned} \tag{23}$$

$$\left(\frac{1}{\varrho_1}+\frac{1}{\varrho_2}\right)kT\Delta G_{12} - i\omega G_{12} - \frac{4\pi n_1e_1}{D\varrho_1}(e_1G_{12}+e_2G_{22}) - \frac{4\pi n_2e_2}{D\varrho_2}(e_1G_{11}+e_2G_{12}) = -\left(\frac{e_1}{\varrho_1}-\frac{e_2}{\varrho_2}\right)E\frac{\partial F_{12}^{\,0}}{\partial x}$$

$$\left(\frac{1}{\varrho_1}+\frac{1}{\varrho_2}\right)kT\Delta G_{21} - i\omega G_{21} - \frac{4\pi n_2e_2}{D\varrho_2}(e_1G_{11}+e_2G_{21}) - \frac{4\pi n_1e_1}{D\varrho_1}(e_1G_{21}+e_2G_{22}) = \left(\frac{e_1}{\varrho_1}-\frac{e_2}{\varrho_2}\right)E\frac{\partial F_{21}^{\,0}}{\partial x}.$$

Es handelt sich nun darum, von diesen Gleichungen Lösungen anzugeben, die für unser Problem der Dispersion maßgebend sind. Solange die Feldstärken $E$ nicht zu hoch sind, also weit unter 100 000 Volt pro cm liegen, gilt das Ohmsche Gesetz. Für diesen Fall gelten die Beziehungen[1])

$$G_{12} = -G_{21} \text{ woraus } G_{11} = G_{22} = 0 \text{ folgt.} \tag{24}$$

Diese Bedingungen (24) für die Verteilungsfunktion sind in dem stationären Fall der Leitfähigkeitsfrage schon von Onsager benutzt worden. Sie bedeuten physikalisch nichts anderes als daß die Ionenatmosphären der beiden Sorten von Ionen durch das Feld in der dissymmetrischen Weise verändert werden, wie sie zuerst von Debye und Hückel abgeleitet wurde. Dieser Umstand vereinfacht unsere Fragestellung ganz wesentlich. Unsere Differentialgleichungen (23) gehen dann über in die

1) Man kann sich durch eine Untersuchung des ganzen Komplexes der Lösungen leicht überzeugen, daß die angegebenen speziellen Beziehungen (24) die geeignete Lösung für unseren Fall darstellen.

einzige Gleichung, die das Problem der Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante einfacher Elektrolyte beherrscht:

$$\left(\frac{1}{\varrho_1}+\frac{1}{\varrho_2}\right)kT\Delta G_{12}-i\omega G_{12}-\frac{4\pi}{D}\left(\frac{n_1\varepsilon_1^2}{\varrho_1}+\frac{n_2\varepsilon_2^2}{\varrho_2}\right)G_{12}=-\left(\frac{\varepsilon_1}{\varrho_1}-\frac{\varepsilon_2}{\varrho_2}\right)E\frac{\partial F_{12}^0}{\partial x}. \tag{25}$$

Zur weiteren Behandlung dieser Differentialgleichung (25) führen wir die Relaxationszeit $\Theta$ der Ionenatmosphäre z. B. um das Ion 1 oder auch um das Ion 2 vermöge der Beziehung ein:

$$\Theta=\frac{\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}\frac{1}{kT\varkappa^{*2}} \tag{26}$$

wobei gilt

$$\varkappa^{*2}=q\varkappa^2 \tag{27}$$

und

$$q=\frac{\frac{\varepsilon_1}{\varrho_1}-\frac{\varepsilon_2}{\varrho_2}}{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\left(\frac{1}{\varrho_1}+\frac{1}{\varrho_2}\right)}. \tag{28}$$

Ferner ist zur Abkürzung gesetzt die komplexe Größe[1]):

$$K^2=\varkappa^{*2}(1+i\omega\Theta) \tag{29}$$

Unter Einführung von (29) geht die Differentialgleichung (25) über in:

$$\Delta G_{12}-K^2G_{12}=-\frac{\varepsilon_1\varrho_2-\varepsilon_2\varrho_1}{\varrho_1+\varrho_2}\frac{E}{kT}\frac{\partial F_{12}^0}{\partial x}. \tag{30}$$

Es ist zweckmäßig, das zusätzliche Potential $\psi_1'$ um das Ion 1, wobei nach (10) (11, 11' ...) (21) u. (22)

$$G_{12}e^{i\omega t}=-\frac{D}{4\pi}\frac{n_1}{\varepsilon_2}\Delta\psi_1' \tag{31}$$

ist, einzuführen, welches infolge der wirksamen elektrischen Feldstärke dem Potential, das ohne Feld vorhanden ist, überlagert ist. Dieses Potential $\psi_1'$ hat nach (30) und (31) der partiellen Differentialgleichung zu genügen

$$\Delta\Delta\psi_1'-K^2\Delta\psi_1'=\Omega\varkappa^{*2}\frac{\partial}{\partial x}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}e^{i\omega t} \tag{32}$$

Hierbei gilt die Abkürzung

$$\Omega=E\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{DkT}. \tag{33}$$

Ferner ist die Gleichung (22)

$$F_{12}^0=n_1n_2-\frac{n_1n_2}{DkT}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2e^{-\varkappa r}}{r}$$

zur Ableitung von (32) benutzt worden. Unsere Differentialgleichung (32) ist auf dieselbe Form gebracht wie die, welche Onsager seiner Arbeit über die Leitfähigkeit starker Elektrolyte zugrunde gelegt hat. Nur ist in unserem nichtstationären Falle $K^2$ komplex. Wir werden sehen, daß dadurch eine Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante hervorgerufen wird.

## § 3. Berechnung des asymmetrischen Potentials des schwingenden Ions.

Wir müssen jetzt das zusätzliche Potential an der Stelle des Ions bilden. Zunächst bemerken wir noch, daß, da nach (24) und (31)

$$n_1\varepsilon_1\psi_1'+n_2\varepsilon_2\psi_2'=0$$

ist,

$$\psi_1'=\psi_2' \tag{34}$$

ist (da $n_1\varepsilon_1=-n_2\varepsilon_2$ ist). D. h., das zusätzliche Potential, welches auf einer Abänderung der symmetrischen Ionenatmosphäre des einen Ions beruht, ist im zeitlichen Mittel gleich dem, das sich

1) Man beachte, daß bei den hier behandelten einfachen Elektrolyten die Beziehung gilt:

$$n_1\varepsilon_1+n_2\varepsilon_2=0.$$

auf die Ionenwolke des anderen Ions bezieht. Als partikuläre Lösung der Gleichung (32) können wir sofort angeben

$$\frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2} \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} e^{i\omega t}.$$

Wir müssen nun noch eine beliebige Lösung der homogenen Gleichung

$$\Delta (\Delta\psi' - K^2\psi') = 0$$

zu der partikulären Lösung addieren. Als allgemeine Lösung von (32) resultiert folglich

$$\psi_1' = \left[ \frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2} \frac{d}{dr}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) + A' \frac{d\left(\frac{e^{-Kr}}{r}\right)}{dr} + \frac{B'}{r^2} \right] e^{i\omega t} \cos\vartheta \tag{35}$$

$\vartheta$ bedeutet den Winkel zwischen der Feldrichtung und dem Radiusvektor $\mathfrak{r}$. Das Potential des schwingenden Ions darf nun an der Stelle des Ions nicht unendlich werden. Ebenfalls darf an dieser Stelle keine unendliche Ladungsdichte auftreten. Entwickelt man in der Weise:

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) = -\frac{1}{r^2} + \frac{\varkappa^2}{2} - \frac{\varkappa^3 r}{3} + \cdots$$

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{e^{-Kr}}{r}\right) = -\frac{1}{r^2} + \frac{K^2}{2} - \frac{K^3 r}{3} + \cdots$$

so bestehen für die Konstanten $A'$ und $B'$ die Gleichungen

$$-\frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2} - A' + B' = 0 \qquad \frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2}\varkappa^2 + A' K^2 = 0$$

Hieraus bestimmen sich die Konstanten $A'$ und $B'$ zu

$$A' = -\frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2}\frac{\varkappa^2}{K^2} \qquad B' = A' + \frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2} \tag{36}$$

Die Entwicklung des zusätzlichen Potentials in der Nähe des Ions lautet infolgedessen

$$\psi_1' = \left(-\frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2}\frac{\varkappa^3 r}{3} - \frac{A' K^3}{3} r \cdots\right) e^{i\omega t}\cos\vartheta = \frac{-\Omega q \varkappa^2}{3(\varkappa + K)} r e^{i\omega t}\cos\vartheta. \tag{37}$$

§ 4. Berechnung der Kraftwirkung auf das schwingende Ion („Asolutwert der Kraft", und „Phase" in Abhängigkeit von der Frequenz).

Für die Feldstärke im Nullpunkt, d. h. an der Stelle des Ions 1 errechnet sich der Ausdruck gemäß (37):

$$\frac{\Omega q \varkappa^2}{3(\varkappa + K)} \cdot e^{i\omega t}$$

Setzen wir nach (27) und (29)

$$K = \varkappa\sqrt{q}\,\sqrt{1 + i\omega\Theta} \tag{38}$$

so läßt sich die Feldstärke an der Stelle des Ions schreiben

$$\frac{e_1 e_2}{3DkT}\frac{q\varkappa E e^{i\omega t}}{1 + \sqrt{q}\,\sqrt{1 + i\omega\Theta}} \tag{39}$$

Nun ist im Grenzfall

$$\varrho_1 v_1 = e_1 E. \tag{40}$$

Daher wird die Kraft auf das Ion 1 in genügender Näherung

$$\frac{e_1 e_2}{3DkT}\frac{\varkappa \varrho_1 v_1 q e^{i\omega t}}{1 + \sqrt{q}\,\sqrt{1 + i\omega\Theta}}$$

oder

$$\frac{e_1 e_2}{3DkT}\sqrt{q}\,\varrho_1 v_1 \frac{a - ib}{a^2 + b^2} e^{i\omega t}, \tag{41}$$

wobei

$$\frac{1}{\sqrt{q}} + \sqrt{1 + i\omega\Theta} = a + ib \tag{42}$$

eingeführt ist. Die uns interessierende Kraft ist gegeben durch:

$$-K^* e^{i(\omega t + \Delta)} = K^* e^{i(\omega t + \Delta + \pi)} \tag{43}$$

worin der Absolutwert der Kraft $K^*$ durch:

$$K^* = \frac{|e_1 e_2|}{3DkT} \varkappa \varrho_1 v_1 \sqrt{q} \tag{44}$$

und die Phase $\Delta$ durch

$$\operatorname{tg} \Delta = -\frac{b}{a} \tag{45}$$

bestimmt ist. $\pi + \Delta$ bedeutet die Phasendifferenz der Kraft auf das schwingende Ion gegenüber seiner Geschwindigkeit. Für jeden speziellen einfachen Elektrolyten lassen sich nach (44) und (45) der Absolutwert der Kraft $K^*$ und die Phase $\Delta$ als Funktion von $\omega\Theta$ berechnen. Zu dem Zweck ist nur nötig, die Größen $q$, $\varkappa$ und $\Theta$ zu berechnen (vgl. z. B. Tabelle III auf Seite 416); damit ergeben sich nach (44) und (45) $K^*$ und $\Delta$ als Funktion der Frequenz $\omega$ oder der Wellenlänge des elektrischen Wechselfeldes[1]). Der Absolutwert der Kraft wird für den stationären Fall

$$\frac{|e_1 e_2|}{3DkT} \varkappa \varrho_1 v_1 \frac{q}{1 + \sqrt{q}}, \tag{46}$$

was mit Onsager übereinstimmt.

Wir wollen jetzt den in unserer früheren Arbeit ebenfalls behandelten Fall des KCl quantitativ untersuchen und sehen, wie groß die Änderungen gegenüber der qualitativen Behandlung von früher (vgl. DF I) sind.

§ 5. Beispiel des KCl. („Absolutwert der Kraft" und „Phase" als Funktion von $\omega\Theta$; $\Theta$ = Relaxationszeit, $\omega$ = Kreisfrequenz).

KCl ist ein binärer Elektrolyt ($e_1 = -e_2 = e$). Für alle binären Elektrolyte ist nach (28)

$$q = 0{,}5.$$

Für die Relaxationszeit $\Theta$ ergibt sich vermöge (26), da das K-Ion und das Cl-Ion die gleiche Beweglichkeit besitzen, folglich $\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho$ ist,

$$\Theta = \frac{\varrho}{kT\varkappa^2} = \frac{0{,}553}{\gamma} \cdot 10^{-10} \text{ sec} \qquad (\gamma = \text{Konzentration in Mol pro Liter})$$

also genau derselbe Ausdruck, den wir unserer ersten Mitteilung zugrunde gelegt hatten (vgl. Formel (22) in DF I). Dabei ist die Temperatur zu 18° C angenommen und als Lösungsmittel Wasser gewählt. Für den Absolutwert der Kraft im stationären Falle ($\omega = 0$) entsteht allgemein für binäre Elektrolyte der Wert

$$\frac{e^2 \varkappa}{6DkT} (2 - \sqrt{2})\, E \tag{46'}$$

Wir bilden jetzt das Verhältnis des Absolutwertes der Kraft auf das schwingende Ion zu dem auf das stationär bewegte Ion (46'), welches wir $\delta$ nennen wollen. Desgleichen berechnen wir die Phase $\Delta$ als Funktion von $\omega\Theta$. In folgender Tabelle I sind $\delta$ und $\Delta$ für eine Reihe von Werten von $\omega\Theta$ angegeben. Die Zahlen der dritten und fünften Kolonne entstehen, wenn man von der Brownschen Bewegung absieht; wir haben sie früher (DF I Tabelle II) berechnet und in Tabelle I eingeklammert. Man erkennt, daß die Werte von $\delta$ und $\Delta$ nur wenig verschieden sind von den früher berechneten. Der Abfall von $\delta$ ist etwas geringer als früher. Wieder ist $\delta$ für sehr kleine $\omega\Theta$ von 1 kaum verschieden. Die Kurve $\delta$ hat für sehr kleine Werte von $\omega\Theta$ zunächst parabolische Gestalt mit horizontaler Tangente bei $\omega\Theta = 0$ und nimmt für sehr große Werte von $\omega\Theta$ proportional zu $\frac{1}{\omega\Theta}$ ab. Wir haben in Fig. 2 $\delta$ als Funktion von $\omega\Theta$, wie es auf Grund der quantitativen Theorie folgt, stark ausgezogen, während bei Vernachlässigung der Brownschen Bewegung die gestrichelt gezeichnete Kurve entsteht. In Fig. 3 ist die Phase $\Delta$ als Funktion von $\omega\Theta$ gezeichnet (stark ausgezogene Kurve). Die gestrichelte Kurve bezieht sich wieder auf die Werte ohne Berücksichtigung der Brownschen Bewegung, die mit ($\Delta$) bezeichnet sind. Für sehr kleine Werte von $\omega\Theta$ steigt die negative Phase $\Delta$ linear an; für sehr große Werte von $\omega\Theta$ nähert sie sich dem Werte $-45^0$. Der Absolutwert der Kraft

1) Wir bemerken noch, daß für kompliziertere Elektrolyte, für welche $q \neq 0{,}5$ ist, die Kurven für $\delta$ und $\Delta$ nicht stark von den in Fig. 2 und 3 ausgezogenen Kurven abweichen.

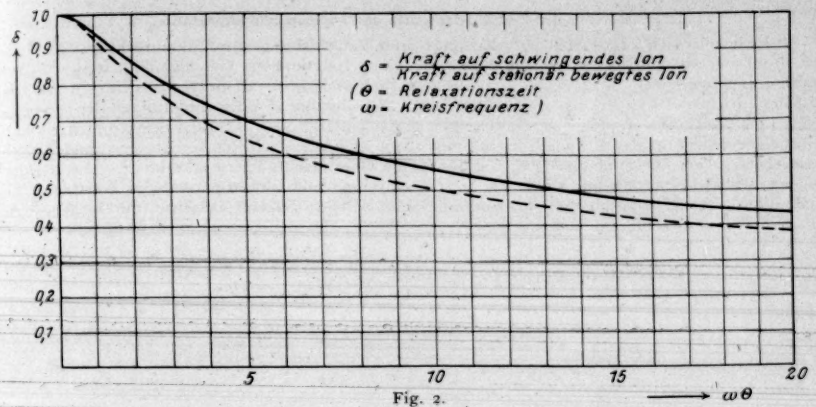


Fig. 2.

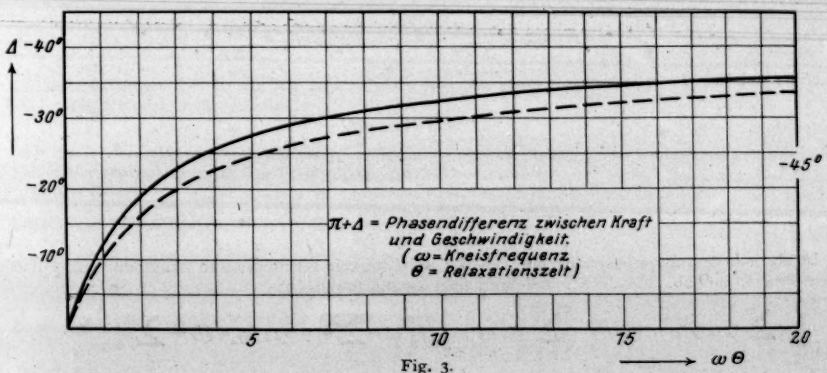


Fig. 3.

für den stationären Fall fällt nach (46′) kleiner aus als der, der ohne Brownsche Bewegung entsteht. Das Verhältnis beider ist für binäre Elektrolyte:

$$2 - \sqrt{2} = 0{,}586\,.$$

Tabelle I.

| $\omega\Theta$ | $\delta$ | $(\delta)$ | $\Delta$ | $(\Delta)$ | $\omega\Theta$ | $\delta$ | $(\delta)$ | $\Delta$ | $(\Delta)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,00 | (1,00) | 0° | (0°) | 7,0 | 0,628 | (0,573) | — 27° 4′ | (— 30°07′) |
| 0,1 | 1,00 | (0,999) | — 1°11′ | (— 1°26′) | 8,0 | 0,601 | (0,547) | — 28° | (— 30°55′) |
| 0,2 | 0,998 | (0,998) | — 2°22′ | (— 2°50′) | 9,0 | 0,579 | (0,524) | — 28°46′ | (— 31°40′) |
| 0,5 | 0,983 | (0,980) | — 5°41′ | (— 6°50′) | 10,0 | 0,558 | (0,507) | — 29°30′ | (— 32°19′) |
| 1,0 | 0,945 | (0,930) | — 10°16′ | (— 12°15′) | 12,0 | 0,524 | (0,469) | — 30°42′ | (— 33°30′) |
| 2,0 | 0,863 | (0,832) | — 16°18′ | (— 19°05′) | 15,0 | 0,482 | (0,431) | — 32° 2′ | (— 34°41′) |
| 3,0 | 0,793 | (0,755) | — 20° | (— 23°02′) | 18,0 | 0,450 | (0,398) | — 32°49′ | (— 35°25′) |
| 4,0 | 0,741 | (0,690) | — 22°29′ | (— 25°44′) | 20,0 | 0,433 | (0,380) | — 33°32′ | (— 35°57′) |
| 5,0 | 0,696 | (0,645) | — 24°21′ | (— 27°31′) | ∞ | 0 | 0 | — 45° | (— 45°) |
| 6,0 | 0,658 | (0,608) | — 25°50′ | (— 28°54′) | | | | | |

Die Zahlen der Tabelle sind genauer als 1 Proz.

### III. Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante.

Es handelt sich jetzt darum, den Leitungs- und Verschiebungsstrom auszurechnen. Zu dem Zweck müssen wir die Geschwindigkeit $v_1 e^{i\omega t}$ des einen Ions und die Geschwindigkeit $v_2 e^{i\omega t}$ des anderen Ions berechnen. Wir wollen jetzt die elektrophoretische Kraft mitberücksichtigen und die Annahme machen, daß sie frequenzunabhängig ist[1]). Sie rührt her von den Änderungen der Stokesschen Reibungskraft, die zufolge der Anwesenheit der Ionen auftreten. Da dieser elektrophoretischen Kraft das Potential um das ruhende Ion zugrunde liegt, so können wir den von Debye und Hückel angegebenen Wert für sie übernehmen, was für kleine Geschwindigkeiten erlaubt ist. Die von der äußeren Feldstärke herrührende Kraft, die Stokessche Kraft, die elektrophoretische Kraft und die Relaxationskraft müssen sich nun das Gleichgewicht halten. Sonach bestehen die Beziehungen ($\eta$ = Koeffizient der inneren Reibung)[2])

$$\begin{aligned} e_1 E - \varrho_1 v_1 + \frac{e_1 e_2}{3 D k T} \frac{\varrho_1 v_1 \sqrt{q}}{\sqrt{q} + \sqrt{1 + i\omega\Theta}} - \frac{e_1 E \varkappa \varrho_1}{6\pi\eta} = 0 \\ e_2 E - \varrho_2 v_2 + \frac{e_1 e_2}{3 D k T} \frac{\varrho_2 v_2 \sqrt{q}}{\sqrt{q} + \sqrt{1 + i\omega\Theta}} - \frac{e_2 E \varkappa \varrho_2}{6\pi\eta} = 0. \end{aligned} \tag{47}$$

Hieraus berechnen sich die Geschwindigkeiten $v_1 e^{i\omega t}$ bzw. $v_2 e^{i\omega t}$ zu

$$v_j e^{i\omega t} = E \left[ e_j \omega_j + \frac{e_1 e_2}{3 D k T} \varkappa e_j \omega_j \chi(q, \omega\Theta) - \frac{e_j \varkappa}{6\pi\eta} \right] e^{i\omega t} \tag{48}$$

worin $j = 1$ bzw. $j = 2$ je nach der Sorte des Ions zu setzen ist und die Beziehungen bestehen

$$\chi(q, \omega\Theta) = \frac{\sqrt{q}\left[\sqrt{1 + i\omega\Theta} - \sqrt{q}\right]}{1 + i\omega\Theta - q} \tag{49}$$

$$\omega_j = \frac{1}{\varrho_j} \tag{49'}$$

$\chi$ ist also mit dem frequenzabhängigen Teil der Leitfähigkeit verknüpft und hängt nur von $q$ und dem Produkt $\omega\Theta$ ab. Für die Stromdichte i folgt gemäß (48)

$$\mathfrak{i} = \sum n_j e_j v_j e^{i\omega t} = E e^{i\omega t} \left[ \sum_j n_j e_j^2 \omega_j + \frac{e_1 e_2}{3 D k T} \varkappa \sum_j n_j e_j^2 \omega_j \chi(q, \omega\Theta) - \sum_j \frac{n_j e_j^2 \varkappa}{6\pi\eta} \right]. \tag{50}$$

Phänomenologisch ist nach Maxwell die gesamte Stromdichte $J$ gleich der Summe von Leitungs- und Verschiebungsstrom. Folglich gilt

$$J = \lambda \mathfrak{E} + \frac{D'}{4\pi} \dot{\mathfrak{E}} = \lambda E e^{i\omega t} + \frac{i\omega}{4\pi} D' E e^{i\omega t} \tag{51}$$

und

$$J = \frac{D}{4\pi} i\omega E e^{i\omega t} + \left[ \sum n_j e_j^2 \omega_j + \frac{e_1 e_2}{3 D k T} \varkappa \sum n_j e_j^2 \omega_j \chi - \sum \frac{n_j e_j^2 \varkappa}{6\pi\eta} \right] E e^{i\omega t}. \tag{51'}$$

$D$ bedeutet die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Der reelle Teil der rechten Seite der Gleichung (51') ergibt die Leitfähigkeit $\lambda$ zu

$$\lambda = \sum n_j e_j^2 \omega_j + \frac{e_1 e_2}{3 D k T} \varkappa \sum n_j e_j^2 \omega_j \times \text{Reeller Teil von } \chi - \sum \frac{n_j e_j^2 \varkappa}{6\pi\eta}, \tag{52}$$

1) Diese Annahme ist vielleicht nicht ganz sicher. Wir halten sie aber für wahrscheinlich zutreffend und erhoffen von den auszuführenden Versuchen die weitere Klärung bezüglich dieses Punktes. Ist die Annahme nicht zutreffend, so wird dadurch der Effekt nur noch vergrößert.

2) Der Wert für die elektrophoretische Kraft ist der Arbeit von Debye und Hückel (Physik. Zeitschr. **24**, 305 ff., 1923) entnommen worden.

während der imaginäre Teil von (51′) mit dem Dielektrizitätskonstantenüberschuß verknüpft ist gemäß:

$$D' - D = \frac{4\pi}{\omega} \frac{e_1 e_2}{3DkT} \varkappa \sum n_j e_j^2 \omega_j \times \text{Imaginärer Teil von } \chi. \tag{53}$$

Die Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante wird bedingt durch das Auftreten von $\chi$. Wir müssen nun die allgemeinen Formeln für die Leitfähigkeit und den Dielektrizitätskonstantenüberschuß durch Bildung des reellen bzw. imaginären Teils von $\chi$ bilden.

## § 6. Allgemeine Formeln für die Leitfähigkeit.

Für die Leitfähigkeit $\lambda$ läßt sich zufolge (52) schreiben

$$\lambda = \lambda_\infty + \frac{e_1 e_2}{3DkT} \varkappa \lambda_\infty \times \text{Reeller Teil von } \chi - \sum \frac{n_j e_j^2}{6\pi\eta} \varkappa, \tag{54}$$

dabei ist

$$\sum n_j e_j^2 \omega_j = \lambda_\infty \text{ gesetzt.} \tag{55}$$

Wir führen nun für den auf der Relaxationskraft der Ionenatmosphäre herrührenden Anteil der Leitfähigkeit die Abkürzung

$$\frac{|e_1 e_2|}{3DkT} \varkappa \lambda_\infty \times \text{Reeller Teil von } \chi = \lambda_{\mathrm{I}} \tag{56}$$

und für den elektrophoretischen Anteil die Abkürzung

$$\sum \frac{n_j e_j^2 \varkappa}{6\pi\eta} = \lambda_{\mathrm{II}} \tag{57}$$

ein. Folglich gilt

$$\lambda = \lambda_\infty - \lambda_{\mathrm{I}} - \lambda_{\mathrm{II}}. \tag{58}$$

Wir betrachten jetzt das Verhältnis der Leitfähigkeitsverminderung bei der Frequenz $\omega$ und der Leitfähigkeitsverminderung bei der Frequenz o, soweit sie von der Relaxationskraft herrühren. Wir bilden also den Quotient:

$$\frac{\lambda_{\mathrm{I}\,\omega}}{\lambda_{\mathrm{I}\,0}} = \frac{(\text{Reeller Teil von } \chi)_\omega}{(\text{Reeller Teil von } \chi)_{\omega=0}}. \tag{59}$$

Nach (49) ist

$$(\text{Reeller Teil von } \chi)_{\omega=0} = \frac{q}{1+\sqrt{q}}. \tag{60}$$

Setzt man

$$\sqrt{1 + i\omega\Theta} = \overline{R} + i\,\overline{Q} \tag{61}$$

wobei gilt

$$\overline{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{1+\omega^2\Theta^2} + 1} \qquad \overline{Q} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{1+\omega^2\Theta^2} - 1} \tag{61'}$$

so ist

$$\text{Reeller Teil von } \chi = \frac{\sqrt{q}}{\left(1 - \frac{1}{q}\right)^2 + \omega^2\Theta^2} \left[ \left(1 - \frac{1}{q}\right)\left(\overline{R} - \frac{1}{\sqrt{q}}\right) + \omega\Theta\overline{Q} \right] \tag{62}$$

Die Formel (54) im Verein mit Formel (62) ist für die Leitfähigkeit $\lambda$ als Funktion von $\omega\Theta$ maßgebend. Wir wollen jetzt die molekulare Leitfähigkeit $\Lambda$ vermöge der Definition

$$\Lambda = \frac{1000}{\gamma} \lambda \tag{63}$$

einführen. $\gamma$ bedeutet hierin die molekulare Konzentration des gelösten Salzes. Für die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist entsprechend:

$$\Lambda_\infty = \frac{1000}{\gamma} \lambda_\infty \tag{64}$$

Folglich hat man zu schreiben:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \Lambda_{\mathrm{I}} - \Lambda_{\mathrm{II}} \tag{65}$$

worin

$$\Lambda_{\mathrm{I}} = \frac{|e_1 e_2|}{3DkT} \varkappa \Lambda_\infty \times \text{Reeller Teil von } \chi \tag{66}$$

$$\Lambda_{\mathrm{II}} = \sum \frac{n_j e_j^2}{6\pi\eta} \varkappa \frac{1000}{\gamma} \tag{67}$$

ist. In der Praxis drückt man die molekulare Leitfähigkeit in praktischen Einheiten aus ($\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^2$), d. h. man legt die Ausdrücke zugrunde:

$$\overline{\Lambda} = \frac{\Lambda}{9 \cdot 10^{11}} \cdots \tag{68}$$

Unsere Formeln für die Leitfähigkeit lauten folglich in praktischen Einheiten

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda}_\infty - \overline{\Lambda}_{\mathrm{I}} - \overline{\Lambda}_{\mathrm{II}} \tag{69}$$

worin sich $\Lambda_{\mathrm{I}}$ bzw. $\Lambda_{\mathrm{II}}$ bestimmen zu:

$$\overline{\Lambda}_{\mathrm{I}} = \frac{|e_1 e_2|}{3DkT} \varkappa \Lambda_\infty \times \text{Reeller Teil von } \chi \tag{70}$$

$$\overline{\Lambda}_{\mathrm{II}} = \sum \frac{n_j e_j^2}{6\pi\eta} \varkappa \frac{1000}{\gamma} \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} \tag{71}$$

Diese Formeln (70, 71) legen wir für die Diskussion spezieller Beispiele in IV zugrunde.

### § 7. Allgemeine Formeln für den Dielektrizitätskonstantenüberschuß.

Für den Dielektrizitätskonstantenüberschuß fanden wir (vgl. 53):

$$D' - D = \frac{4\pi}{\omega} \frac{e_1 e_2 \varkappa}{3DkT} \sum n_j e_j^2 \omega_j \times \text{Imagin. Teil von } \chi \tag{72}$$

oder

$$D' - D = \frac{4\pi}{\omega} \frac{e_1 e_2 \varkappa}{3DkT} \lambda_\infty \times \text{Imagin. Teil von } \chi. \tag{73}$$

Bilden wir den imaginären Teil von $\chi$, so ergibt sich hierfür

$$\text{Imaginärer Teil von } \chi = \frac{\sqrt{q}}{\left(1 - \frac{1}{q}\right)^2 + \omega^2 \Theta^2} \left[ \overline{Q} \left(1 - \frac{1}{q}\right) - \omega \Theta \left( \overline{R} - \frac{1}{\sqrt{q}} \right) \right]. \tag{74}$$

Die Formel, die den Dielektrizitätskonstantenüberschuß angibt, ist somit:

$$D' - D = \frac{4\pi e_1 e_2}{3DkT} \frac{\Theta \sqrt{q}}{\omega \Theta \left[ \left(1 - \frac{1}{q}\right)^2 + \omega^2 \Theta^2 \right]} \left[ \overline{Q} \left(1 - \frac{1}{q}\right) - \omega \Theta \left( \overline{R} - \frac{1}{\sqrt{q}} \right) \right]. \tag{75}$$

Für irgendein spezielles Beispiel kann man sich leicht vermöge (75) $D' - D$ als Funktion von $\omega\Theta$ berechnen. Man erhält dann Kurven, die der in unserer ersten Arbeit angegebenen (vgl. DFI Fig. 5) ähnlich verlaufen. Da aber (vgl. Schlußbemerkung von DFI) dieser Erscheinungskomplex experimentell bis jetzt noch keineswegs geklärt ist, wollen wir von einer speziellen Diskussion der Formeln (75) an dieser Stelle absehen. Wir wenden uns jetzt der Diskussion der Dispersion der Leitfähigkeit für spezielle Beispiele zu und wollen die verschiedenen Einflüsse auf unseren Effekt untersuchen.

## IV. Diskussion spezieller Beispiele.

### § 8. $q$-Werte, $\varkappa$-Werte, Relaxationszeiten $\Theta$ und Beweglichkeiten für die in IV gewählten Beispiele.

In diesem letzten Teil unserer Notiz wählen wir als Beispiele die Elektrolyte: HCl, KCl, $MgCl_2$, $CdSO_4$, $LaCl_3$ und $K_3Fe(CN)_6$. Zunächst definieren wir die Beweglichkeiten, wie sie hier benutzt werden[1]). Wenn ein Molekül in Ionen der Zahl $\nu_1 \ldots\ldots \nu_s$ mit den Wertigkeiten $z_1 \ldots\ldots, z_s$ und

1) Es ist sonst üblich $\frac{\overline{L}_i}{z_i}$ als Beweglichkeiten zu bezeichnen.

den Reibungsgrößen $\varrho_1 \ldots\ldots \varrho_i$ zerfällt, so können wir die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung auch schreiben

$$\Lambda_\infty = \sum \nu_i \bar{L}_i \tag{75'}$$

worin

$$\bar{L}_i = \frac{N\varepsilon^2}{9 \cdot 10^{11}} \frac{z_i^2}{\varrho_i} \tag{76}$$

$$(N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$$

$$\varepsilon = 4{,}774 \cdot 10^{-10} \text{ e. s. e.}) \text{ ist.}$$

Die Größen $\bar{L}_i$ nennen wir Beweglichkeiten. Vermöge der Werte für $N$ und $\varepsilon$ folgt

$$\bar{L}_i = \frac{15{,}34}{\varrho_i} z_i^2 \cdot 10^{-8}. \tag{77}$$

Es ist nun zweckmäßig, da die Beweglichkeiten vom Experiment her bekannt sind, in die in unseren Formeln für die Leitfähigkeit vorkommenden Größen die Beweglichkeiten $\bar{L}_i$ einzuführen. Tut man das, so entstehen für $\varrho_i$, $q$ und $\Theta$ die Formeln:

$$\varrho_i = \frac{15{,}34 \cdot z_i^2}{\bar{L}_i} 10^{-8} \tag{78}$$

$$q = \frac{\bar{L}_1 z_2 + \bar{L}_2 z_1}{(z_1 + z_2)(\bar{L}_1 z_2^2 + \bar{L}_2 z_1^2)} z_1 \cdot z_2 \tag{79}$$

$$\Theta = \frac{z_1^2 z_2^2}{(z_2^2 \bar{L}_1 + z_1^2 \bar{L}_2)} \frac{15{,}34 \cdot 10^{-8}}{kTq\varkappa^2}. \tag{80}$$

Die Größen $\varrho_i$ und $q$ hängen nur ab von den Wertigkeiten und den Beweglichkeiten; letztere sind sehr temperaturempfindlich, weil die innere Reibung des Lösungsmittels stark von der Temperatur abhängt. Die Relaxationszeit hingegen enthält außer den Wertigkeiten und den Beweglichkeiten noch die für die Elektrolyttheorie bedeutungsvolle Größe $\varkappa^2$. Diese ihrerseits ist bestimmt durch die Dielektrizitätskonstante, die Konzentration, die Wertigkeiten, die Art des Elektrolyten und die Temperatur. Die Änderung von $\varkappa^2$ mit der Temperatur ist relativ gering. Wir können $\varkappa^2$ in der Form schreiben

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \frac{\varepsilon^2 N\gamma}{1000} \sum \nu_i z_i^2. \tag{81}$$

Wählt man als Lösungsmittel Wasser, so wird:

$$\varkappa^2 = 0{,}05342 \cdot 10^{16} \cdot \gamma \sum \nu_i z_i^2 \text{ (bei } t = 18^0\text{C)}$$

$$\varkappa^2 = 0{,}05385 \cdot 10^{16} \gamma \sum \nu_i z_i^2 \text{ (bei } t = 25^0\text{C).}$$

Ist uns die Elektrolytart gegeben, sind ferner Lösungsmittel und Temperatur bekannt, so lassen sich nach (79), (80) und (81) die für die Dispersion der Leitfähigkeit maßgebenden Größen $q$, $\Theta$ und $\varkappa^2$ leicht berechnen für eine bestimmte Konzentration $\gamma$ des Elektrolyten. In Tabelle II sind zunächst die Wertigkeiten, die Beweglichkeiten und die benutzten Temperaturen des Lösungsmittels zusammengestellt.

Tabelle II.

| | $z_i$ | $\bar{L}_i$ | $t$ | | $z_i$ | $\bar{L}_i$ | $t$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H . . . . | 1 | 315 | 18° C | $SO_4$ . . | 2 | 136,6 | 18° C |
| K . . . . | 1 | 65 | 18° C | Cd . . . | 2 | 92 | 18° C |
| Cl . . . . | 1 | 65 | 18° C | La . . . | 3 | 50 | 18° C |
| Mg . . . | 2 | 92 | 18° C | $Fe(CN)_6$ . | 4 | 380 | 25° C |

Zu Tabelle II ist noch folgende Bemerkung am Platze. Als Beweglichkeiten sind von uns Werte benutzt, die mit den sonst in der Literatur angegebenen bis auf etwa 1 Proz. übereinstimmen. Da der von uns behandelte Dispersionseffekt eine Änderung der molekularen Leitfähigkeit hervorruft, welche relativ zu der im Falle der unendlichen Verdünnung klein ist, sind die benutzten Beweglichkeiten für das Dispersionsphänomen genügend genau. Der Wert der molekularen Leitfähigkeit

bei unendlicher Verdünnung für $K_4Fe(CN)_6$ ist nach Messungen von Burrows[1]) für eine Temperatur $t = 25^0$ C: 680. Bedenkt man, daß die Beweglichkeit von $K$ für $t = 25^0$ C gleich 75 ist, so ergibt sich für die Beweglichkeit von $Fe(CN)_6$ der in der Tabelle II angegebene Wert. In Tabelle III haben wir die charakteristischen Größen $\varkappa^2$, $q$ und $\Theta\gamma$ angegeben. Der Übersicht halber ist noch die Dicke der Ionenwolke $\frac{1}{\varkappa}$ für die verschiedenen Konzentrationen der Tabelle III sofort zu entnehmen.

Tabelle III.

| | $\frac{1}{\varkappa}\cdot\sqrt{\gamma}\cdot 10^8$ | $\varkappa^2$ | $q$ | $\Theta\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| HCl. . . . . | 3,06 | $0{,}107\cdot 10^{16}\cdot\gamma$ | 0,5 | $0{,}189\cdot 10^{-10}$ |
| KCl. . . . . | 3,06 | $0{,}107\cdot 10^{16}\cdot\gamma$ | 0,5 | $0{,}553\cdot 10^{-10}$ |
| $MgCl_2$ . . . . . | 1,77 | $0{,}321\cdot 10^{16}\cdot\gamma$ | 0,421 | $0{,}324\cdot 10^{-10}$ |
| $CdSO_4$ . . . . . | 1,53 | $0{,}428\cdot 10^{16}\cdot\gamma$ | 0,5 | $0{,}315\cdot 10^{-10}$ |
| $LaCl_3$ . . . . . | 1,25 | $0{,}642\cdot 10^{16}\cdot\gamma$ | 0,454 | $0{,}162\cdot 10^{-10}$ |
| $K_4Fe(CN)_6$ . . . . | 0,96 | $1{,}08\cdot 10^{16}\cdot\gamma$ | 0,344 | $0{,}102\cdot 10^{-10}$ |

Man erkennt aus Tabelle III, daß die $q$-Werte geringen Schwankungen unterworfen sind. Wesentlich stärker ändern sich die Relaxationszeiten $\Theta$ und die $\varkappa^2$. Die Dicke der Ionenwolke $\frac{1}{\varkappa}$ in Zentimeter bzw. die Relaxationszeiten $\Theta$ in Sekunden entnimmt man der Tabelle III für irgendeine Konzentration $\gamma$ leicht. Da die Dicke der Ionenwolke bzw. die Relaxationszeit für eine bestimmte Konzentration für die in Tabelle III benutzten Elektrolyte ziemlich verschieden ausfällt, muß der Dispersionseffekt für die gewählten Beispiele ebenfalls die Besonderheit jedes Elektrolyten aufweisen. Wir wollen jetzt die verschiedenen charakteristischen Einflüsse auf das Dispersionsphänomen untersuchen. Dabei achten wir auf $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I\sigma}}$ als wesentliche Größe, die gleich ist: $\frac{\overline{\Lambda}_{I\omega}}{\overline{\Lambda}_{I\sigma}}$. Auf die Werte von $\overline{\Lambda}_{I\sigma}$ kommen wir in § 12 ausführlich zurück.

## § 9. Einfluß der Konzentration auf den Dispersionseffekt der Leitfähigkeit.

Wir wählen als Beispiel KCl. Das Lösungsmittel sei Wasser, dessen Dielektrizitätskonstante für die zugrunde gelegte Temperatur von $18^0$ C: $D = 81{,}3$ beträgt. Als Konzentration wählen wir: $\gamma = 0{,}01$, $\gamma = 0{,}001$, $\gamma = 0{,}0001$. Die entsprechenden Relaxationszeiten entnehmen wir der Tabelle III zu $\Theta = 0{,}553\cdot 10^{-8}$ sec; $\Theta = 0{,}553\cdot 10^{-7}$ sec; $\Theta = 0{,}553\cdot 10^{-6}$ sec. Für die entsprechenden $\varkappa^2$-Werte finden wir nach Tabelle III

$$\varkappa^2 = 0{,}107\cdot 10^{-14}; \quad \varkappa^2 = 0{,}107\cdot 10^{-13}; \quad \varkappa^2 = 0{,}107\cdot 10^{-12}.$$

Ferner ist, da wir es mit einem symmetrischen Elektrolyt zu tun haben, $q = 0{,}5$. Damit ist alles bekannt, um die Größe $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I\sigma}}$ als Funktion von $\omega\Theta$ bzw. der Wellenlänge $l$ (in Meter) zu berechnen. Die folgende Tabelle IV liefert eine Übersicht des Dispersionseffektes. Hierin ist $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I\omega}}$ für eine Reihe von Wellenlängen angegeben. (Bis auf 2 Proz. genau.)

Für die Wellenlänge 0,2 m ist der von der Relaxationskraft herrührende Anteil der Leitfähigkeitsverminderung schon relativ gering. Bei dieser Wellenlänge muß die Leitfähigkeit des Elektrolyten gegenüber dem stationären Werte gewachsen sein. Fig. 4 illustriert den Einfluß der Konzentration auf den Dispersionseffekt. Als Ordinate ist $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I\sigma}}$ aufgetragen und als Abszisse ist die Wellenlänge $l$ in Meter in logarithmischer Skala angegeben. Man liest aus der Fig. 4 ab, daß z. B. dem Werte

$$\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I\sigma}} = 0{,}5$$

1) G. J. Burrows, Journ. Chem. Soc. **123**, 2026, 1923.

Tabelle IV.

Werte von $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}$

| $l$ in m | $\gamma = 0{,}01$ | $\gamma = 0{,}001$ | $\gamma = 0{,}0001$ | $l$ in m | $\gamma = 0{,}01$ | $\gamma = 0{,}001$ | $\gamma = 0{,}0001$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 40 | 0,995 | 0,774 | 0,320 |
| 0,2 | 0,230 | 0,075 | 0,023 | 60 | 1 | 0,850 | 0,385 |
| 0,4 | 0,320 | 0,105 | 0,033 | 80 | 1 | 0,897 | 0,435 |
| 0,6 | 0,385 | 0,130 | 0,040 | 100 | 1 | 0,925 | 0,470 |
| 0,8 | 0,435 | 0,147 | 0,048 | 200 | 1 | 0,977 | 0,625 |
| 1,0 | 0,470 | 0,164 | 0,053 | 400 | 1 | 0,995 | 0,774 |
| 2 | 0,625 | 0,230 | 0,075 | 600 | 1 | 1 | 0,850 |
| 4 | 0,774 | 0,320 | 0,105 | 800 | 1 | 1 | 0,897 |
| 6 | 0,850 | 0,385 | 0,130 | 1000 | 1 | 1 | 0,925 |
| 8 | 0,897 | 0,435 | 0,147 | 2000 | 1 | 1 | 0,977 |
| 10 | 0,925 | 0,470 | 0,164 | 4000 | 1 | 1 | 0,995 |
| 20 | 0,977 | 0,625 | 0,230 | 6000 | 1 | 1 | 1 |

die Wellenlängen

$$l: 1{,}16 \text{ m bzw. } 11{,}6 \text{ m bzw. } 116 \text{ m}$$

entsprechend den Konzentrationen

$$\gamma = 0{,}01 \; ; \quad \gamma = 0{,}001 \; ; \quad \gamma = 0{,}0001$$

zugeordnet sind. Für diese Wellenlängen ist also bereits bei den zugeordneten Konzentrationen die Dispersionserscheinung zur Hälfte bemerkbar geworden. Verringert man die Konzentration

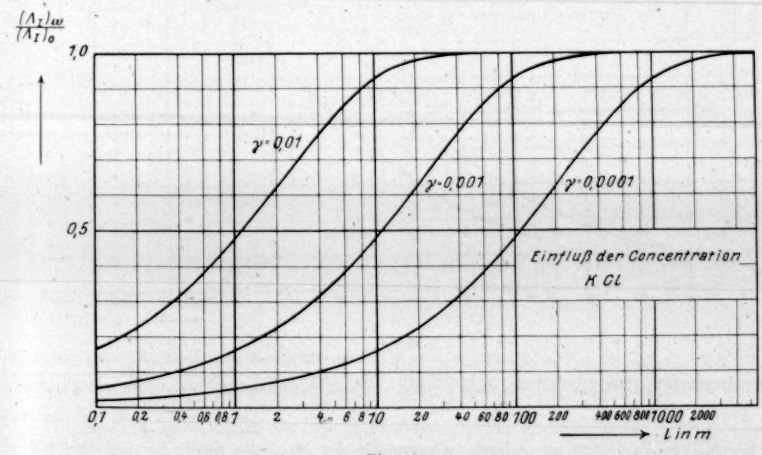


Fig. 4.

auf $\frac{1}{U}$ so entspricht demselben Werte $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}$ die Wellenlänge $l' = lU$. Es liegt einfach daran, daß die Relaxationszeiten jeweils entsprechend vergrößert sind. Würden wir $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}$ als Funktion von $\omega\Theta$ aufgetragen haben, so würde für kleine Werte von $\omega\Theta$ die Kurve parabolisch verlaufen, mit horizontaler Tangente bei $\omega\Theta = 0$. Für sehr große $\omega\Theta$ würde sie proportional $\frac{1}{\omega\Theta}$ gegen Null abnehmen, wie man ja auf Grund der Formeln (62, 66) ohne weiteres erkennt (vgl. auch DFI S. 130).

## § 10. Einfluß der Beweglichkeit.

Um den Einfluß der verschiedenen Beweglichkeiten $\overline{L}_i$ oder der damit vermöge (78) verknüpften $\varrho_i$-Werte zu untersuchen, haben wir als Beispiel HCl und KCl gewählt. Die Temperatur ist wieder 18° C, und als Lösungsmittel werde Wasser gewählt; folglich ist die Dielektrizitätskonstante $D = 81{,}3$. Die Beweglichkeiten sind Tabelle II zu entnehmen. Für die molekularen Leitfähigkeiten ergeben sich hieraus die Werte

$$\overline{\Lambda}_{HCl} = 380; \qquad \overline{\Lambda}_{KCl} = 130.$$

Die zugehörigen Relaxationszeiten in sec folgen nach Tabelle III zu:

$$\Theta_{HCl} = \frac{0{,}189 \cdot 10^{-10}}{\gamma}; \qquad \Theta_{KCl} = \frac{0{,}553 \cdot 10^{-10}}{\gamma}.$$

Die Dicken der Ionenwolke um das H-Ion bzw. K-Ion sind nach (81) einander gleich. Wir wählen als Konzentration $\gamma = 0{,}001$. Nach (66) finden sich die Werte von $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}$ als Funktion der Wellenlänge $l$. Das Resultat der Rechnung ist aus Fig. 5 zu ersehen, worin $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}$ als Funktion der Wellenlänge $l$ aufgetragen ist. Wieder ist für die Wellenlänge, die in Meter zu rechnen ist, logarithmischer

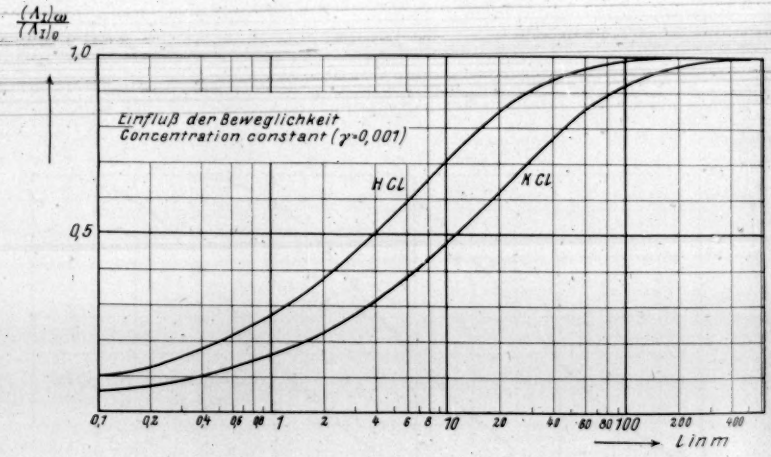


Fig. 5.

Maßstab gewählt. Der Einfluß der verschiedenen Beweglichkeiten der beiden Ionenarten macht sich deutlich geltend. So gehören z. B. zu $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}} \sim 0{,}5$ für KCl die Wellenlänge 11,6 m und für HCl die Wellenlänge 4 m, wofür die Ursache wiederum in der geringeren Relaxationszeit für HCl zu suchen ist.

## § 11. Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Temperatur.

Wir nehmen als Beispiel KCl in Wasser und Methylalkohol. Die Temperatur sei diesmal 25°C. Die entsprechenden Dielektrizitätskonstanten sind

$$D_{H_2O} = 78{,}8 \qquad D_{\text{Methylalkohol}} = 30.$$

Die molekularen Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung sind in diesem Falle

$$\overline{\Lambda}_{\infty\,(H_2O)} = 150 \qquad \overline{\Lambda}_{\infty\,(\text{Methylalkohol})} = 108$$

Die Reibungsgrößen des $K$-Ions folgen nach (78) zu

$$\varrho \text{ (in } H_2O) = 0{,}205 \cdot 10^{-8}$$
$$\varrho \text{ (in Methylalkohol)} = 0{,}284 \cdot 10^{-8}.$$

Der Wert für die Beweglichkeiten in Methylalkohol ist Untersuchungen von Hartley[1]) und Raikes entnommen. Die entsprechenden $\varkappa^2$-Werte und Relaxationszeiten werden damit:

$$\varkappa^2 \text{ (in } H_2O) = 0{,}1077 \cdot \gamma \cdot 10^{16}$$
$$\varkappa^2 \text{ (in } CH_3OH) = 0{,}2828 \cdot \gamma \cdot 10^{16}$$

$$\Theta \text{ (in } H_2O) = \frac{0{,}466}{\gamma} \cdot 10^{-10} \text{ sec}$$

$$\Theta \text{ (in } CH_3OH) = \frac{0{,}245}{\gamma} \cdot 10^{-10} \text{ sec}$$

Dem letzteren Umstande ist es wieder zuzuschreiben, daß der Unterschied der Dielektrizitätskonstante unseren Effekt auch in verschiedenartiger Weise beeinflußt. Fig. 6 gibt $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}$ als Funktion die Wellen-

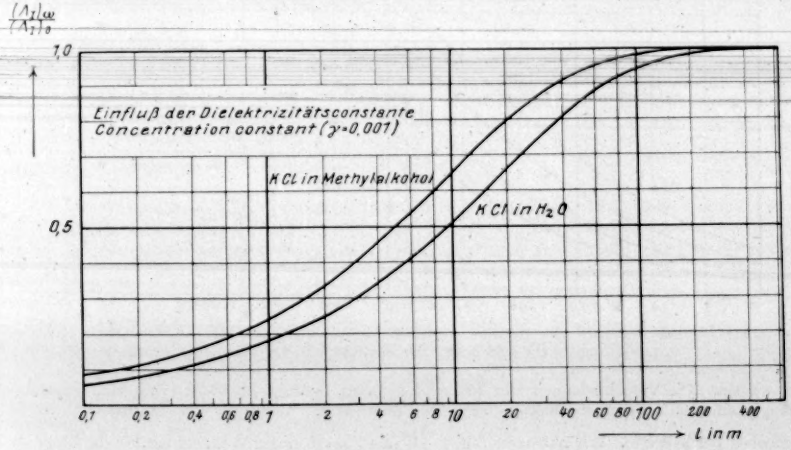


Fig. 6.

länge wieder. Als molekulare Konzentration ist $\gamma = 0{,}001$ angenommen. Zu $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}} = 0{,}5$ gehört im Falle des Wassers die Wellenlänge $l = 9{,}8$ m und im Falle des Methylalkohols die Wellenlänge $l = 5{,}1$ m.

Ferner erkennt man auch den Einfluß der Temperatur, da die Beweglichkeiten bei 25° C schon ziemlich größer sind als bei 18° C. Zu einer höheren Temperatur gehört eine kleinere Relaxationszeit (vgl. (80) und (81)), wenn die übrigen Größen, die für die Relaxationszeit maßgebend sind, konstant gehalten werden. $\varkappa^2$ ist nur wenig mit der Temperatur veränderlich. So entspricht z. B. dem Werte $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}} \sim 0{,}5$ im Falle des KCl eine Wellenlänge $l = 11{,}6$ m bei einer Temperatur $t = 18°$ C, während demselben Werte des Verhältnisses der Leitfähigkeiten bei einer Temperatur $t = 25°$ C eine Wellenlänge $l = 9{,}8$ m entspricht. Trotz des geringen Temperaturunterschiedes ist doch schon eine Veränderung der Dispersionskurve zu verspüren. Ein sehr wesentlicher Einfluß ist der der Wertigkeit, worauf wir jetzt eingehen wollen.

1) Siehe H. Hartley und H. R. Raikes, Transactions Faraday Soc., S. 393—396, April 1927.

## § 12. Einfluß der Wertigkeit und Leitfähigkeitsdefekte für die gewählten Beispiele im Falle der Frequenz $\omega = 0$.

Während wir bisher stets symmetrische Elektrolyte betrachtet haben, wollen wir nun auch kompliziertere Elektrolyte zugrunde legen und zusehen, wie die Wertigkeit die Dispersion der Leitfähigkeit beeinflußt. Wir untersuchen Beispiele für eins-zweiwertige, zwei-zweiwertige, eins-dreiwertige und eins-vierwertige Elektrolyte. Als Lösungsmittel liege Wasser vor. Zunächst erkennt man, daß gemäß (79) für nichtsymmetrische Elektrolyte $q \neq 0{,}5$ ist, und zwar Werte annimmt, die zwischen 0 und 1 gelegen sein können und meistens kleiner sind als 0,5 (vgl. Tabelle III auf Seite 416). Die Konzentrationen seien für die gewählten Beispiele dieselben; wir wählen als Konzentration $\gamma = 0{,}0001$. Die Relaxationszeiten sind für unsere Beispiele ziemlich voneinander verschieden (vgl. Tabelle III). Die der Tabelle III zugrunde gelegten Temperaturen mögen auch hier be-

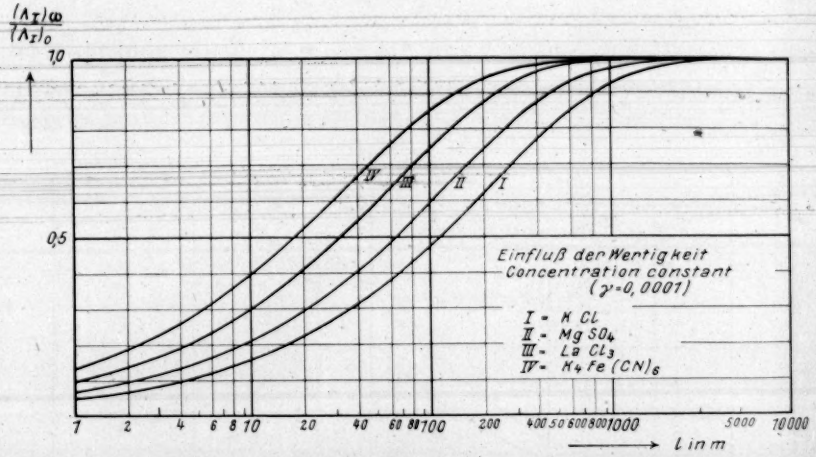


Fig. 7.

nutzt werden. Die Verschiedenheit der Relaxationszeiten bedingt in erster Linie eine wesentliche Abhängigkeit des Dispersionseffektes von der Wertigkeit. Weniger von Einfluß ist die Verschiedenheit der $q$-Werte. Wir haben in Fig. 7 $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I\,o}}$ als Funktion der Wellenlänge für die Elektrolyte KCl (eins-einswertig), $MgSO_4$ (zwei-zweiwertig), $LaCl_3$ (eins-dreiwertig) und $K_4Fe(CN)_6$ (eins-vierwertig[1]) gezeichnet. Wieder ist die Wellenlänge $l$ in logarithmischem Maßstabe aufgetragen und in Meter ausgedrückt. Mit wachsender Wertigkeit rücken die Kurven immer mehr nach links. Der Dispersionseffekt macht sich damit bei immer kürzeren Wellenlängen bemerkbar. Man liest an den Kurven der Fig. 7 ab, daß zu $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I\,o}} = 0{,}5$ entsprechend der eben genannten Reihenfolge KCl ....., $K_4Fe(CN)_6$ die Wellenlängen gehören

$l$: 116 m ; 66 m ; 30,5 m ; 17,6 m.

Der Übergang zu anderen Konzentrationen ist nach § 9 ohne weiteres gegeben. Will man z. B. wissen, für welche Wellenlänge $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I\,0}} = 0{,}5$ ist bei einer Konzentration $\gamma = 0{,}001$, so findet man für die Wellenlänge entsprechend der eben hervorgehobenen Reihenfolge die Werte

11,6 m ; 6,6 m ; 3,05 m ; 1,76 m.

1) Die Dispersionskurve für $MgCl_2$ fällt fast mit der für $MgSO_4$ zusammen, so daß wir sie in Fig. 7 nicht aufgenommen haben.

Die folgende Tabelle V gibt eine Übersicht über einige Werte von $\frac{\overline{\Lambda}_{I\omega}}{\overline{\Lambda}_{I0}}$ für verschiedene Wellenlängen und die angenommenen Elektrolyte. Da $\overline{\Lambda}_{I0}$ für diese Elektrolyte bekannt ist (vgl. Tabelle VI), können wir das ganze Verhalten der Leitfähigkeit als Funktion der Wellenlänge ohne weiteres übersehen. Wir wollen jetzt für unsere Beispiele auf diese Werte, die dem stationären Verhalten der Leitfähigkeit entsprechen, genauer eingehen.

Tabelle V.

Werte von $\frac{\overline{\Lambda}_{I\omega}}{\overline{\Lambda}_{I0}}$ für verschiedene Wellenlängen $l$.

| $l$ in m | KCl | $MgSO_4$ | $LaCl_3$ | $K_4Fe(CN)_6$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,055 | 0,070 | 0,10 | 0,138 |
| 2 | 0,073 | 0,098 | 0,14 | 0,190 |
| 5 | 0,115 | 0,154 | 0,22 | 0,295 |
| 10 | 0,163 | 0,216 | 0,305 | 0,40 |
| 20 | 0,23 | 0,30 | 0,42 | 0,53 |
| 50 | 0,355 | 0,455 | 0,60 | 0,73 |
| 100 | 0,48 | 0,60 | 0,75 | 0,86 |
| 200 | 0,63 | 0,75 | 0,88 | 0,95 |
| 500 | 0,82 | 0,91 | 0,97 | 0,99 |
| 1000 | 0,93 | 0,97 | 0,997 | 0,997 |
| 2000 | 0,98 | 0,994 | 1 | 1 |
| 5000 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 10000 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Die Werte von V sind genauer als 2 Proz.

In der folgenden Tabelle VI haben wir die Werte $\overline{\Lambda}_{I0}$ für die gewählten Beispiele für Wasser als Lösungsmittel angegeben. Ferner sind in dieser Tabelle die Werte für die molekulare Leitfähigkeit $\overline{\Lambda}_\infty$ und die elektrophoretischen Anteile $\overline{\Lambda}_{II}$ mit aufgeführt, so daß die Leitfähigkeit in diesem stationären Falle sofort für jede Konzentration gemäß der Formel

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda}_\infty - \overline{\Lambda}_{I0} - \overline{\Lambda}_{II}$$

berechnet werden kann. Dabei ist noch zu bemerken, daß die für Ferrozyankalium angegebenen Werte sich auf die Temperatur 25° C beziehen. Sie sind mit Hilfe der Werte

$$\varkappa = 0{,}3282 \cdot 10^8 \sqrt{\gamma} \sqrt{10}$$
$$\eta = 0{,}00895$$

berechnet.

Tabelle VI.

| | $\overline{\Lambda}_\infty$ | $\overline{\Lambda}_{II}$ | $\overline{\Lambda}_{I0}$ |
|---|---|---|---|
| KCl . . . . | 130 | $50{,}5\sqrt{\gamma}$ | $0{,}224\overline{\Lambda}_\infty\sqrt{\gamma} = 29{,}1\sqrt{\gamma}$ |
| $MgSO_4$ . . . | 229 | $404\sqrt{\gamma}$ | $1{,}79\ \overline{\Lambda}_\infty\sqrt{\gamma} = 410\sqrt{\gamma}$ |
| $LaCl_3$ . . . . | 245 | $742{,}6\sqrt{\gamma}$ | $1{,}52\ \overline{\Lambda}_\infty\sqrt{\gamma} = 373\sqrt{\gamma}$ |
| $K_4Fe(CN)_6$ . . | 680 | $1890\sqrt{\gamma}$ | $2{,}12\ \overline{\Lambda}_\infty\sqrt{\gamma} = 1430\sqrt{\gamma}$ |

Für eine Konzentration $\gamma = 0{,}0001$ ergeben sich die $\overline{\Lambda}_{II}$-, $\overline{\Lambda}_{I0}$-Werte, welche in Tabelle VII angegeben sind.

Tabelle VII.

| | $\overline{\Lambda}_\infty$ | $\overline{\Lambda}_{II}$ | $\overline{\Lambda}_{I0}$ |
|---|---|---|---|
| KCl . . . . . | 130 | 0,505 | 0,29 |
| $MgSO_4$ . . . . | 229 | 4,04 | 4,1 |
| $LaCl_3$ . . . . | 245 | 7,43 | 3,73 |
| $K_4Fe(CN)_6$ . . . | 680 | 18,9 | 14,3 |

Im Verein mit (66) können wir das gesamte Verhalten der angeführten Elektrolyte mit bezug auf ihre Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge übersehen. Wählen wir etwa als Beispiel die Wellenlänge $l = 20$ m. Die Konzentration $\gamma = 0{,}0001$. Die Werte $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}$ können wir Fig. 6 entnehmen. Mit Hilfe der Werte der Tabelle VI entstehen daraus die Werte für $\overline{\Lambda}_{I\omega}$. In der folgenden Tabelle VIII sind für die vier gewählten Elektrolyte die sich so ergebenden Werte von $\frac{\overline{\Lambda}_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}$ und $\overline{\Lambda}_{I\omega}$ für die genannte Wellenlänge $l = 20$ m und die Konzentration $\gamma = 0{,}0001$ angegeben.

Tabelle VIII.

| | $\frac{\overline{\Lambda}_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}$ | $\overline{\Lambda}_{I\omega}$ |
|---|---|---|
| KCl | 0,23 | 0,00515 $\overline{\Lambda}_\infty = 0{,}067$ |
| $MgSO_4$ | 0,30 | 0,00537 $\overline{\Lambda}_\infty = 1{,}23$ |
| $LaCl_3$ | 0,45 | 0,00685 $\overline{\Lambda}_\infty = 1{,}68$ |
| $K_4Fe(CN)_6$ | 0,53 | 0,0111 $\overline{\Lambda}_\infty = 7{,}54$ |

Die entsprechende Vermehrung der molekularen Leitfähigkeit $\overline{\Lambda}$ vom stationären Wert ausgerechnet, ist in Prozenten der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für unsere Beispiele aus Tabelle IX ersichtlich.

Tabelle IX.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KCl | 0,17 Proz. | $LaCl_3$ | 0,84 Proz. |
| $MgSO_4$ | 1,25 „ | $K_4Fe(CN)_6$ | 1 „ |

Wird die Konzentration $\gamma = 0{,}001$, so rückt der Wert der Wellenlänge, welcher den in Tabelle VIII aufgeführten Änderungen entspricht, nach 2 m. Die sich ergebenden Änderungen für die molekulare Leitfähigkeit sind in Prozenten von $\overline{\Lambda}_\infty$ in Tabelle X zusammengestellt.

Tabelle X.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KCl | 0,54 Proz. | $LaCl_3$ | 2,65 Proz. |
| $MgSO_4$ | 3,95 „ | $K_4Fe(CN)_6$ | 3,16 „ |

Für die experimentelle Untersuchung ist es von Interesse, daß für jede bestimmte Wellenlänge ein Wert der Konzentration $\gamma$ existiert, für welchen die entsprechende Vermehrung der molekularen Leitfähigkeit am größten wird. Dieses ersieht man ohne weiteres nach (66) und (62). So liegt z. B. für Ferrozyankalium bei einer Wellenlänge $l = 20$ m diese Konzentration zwischen $\gamma = 0{,}0001$ und $\gamma = 0{,}01$.

Die Größe des Dispersionseffektes erläutert man am einfachsten, wenn man die Differenz der molekularen Leitfähigkeit $\overline{\Lambda}_\omega$ gegenüber ihrem Werte für unendliche Verdünnung in Prozenten derjenigen Differenz, die für stationäre Ströme gemessen werden kann, ausdrückt. (Vgl. Fig. 8 und 9.) Für diese ist als Konzentration $\gamma = 0{,}001$ gewählt worden. Wir betrachten zunächst das Beispiel des $CdSO_4$, für welches Fig. 8 gilt. Die molekulare Leitfähigkeit wurde nach Tabelle VI zu $\Lambda_\infty = 229$ angenommen. $\overline{\Lambda}_{II}$ beträgt: 12,8 (in Proz. von $\overline{\Lambda}_\infty$ : 5,6 Proz.). $\overline{\Lambda}_{I\omega}$ ist: 12,9 (in Proz. von $\overline{\Lambda}_\infty$ : 5,7 Proz.). Die gesamte Verminderung der Leitfähigkeit beträgt folglich 11,3 Proz. $\overline{\Lambda}_{I\omega}$ rührt von der Relaxationskraft her und nimmt mit abnehmender Wellenlänge ab; so beträgt z. B. $\overline{\Lambda}_{I\omega}$ bei etwa $l = 6{,}5$ m nur noch die Hälfte. In Prozenten von $\overline{\Lambda}_\infty$ ausgedrückt, ist die molekulare Leitfähigkeit bei dieser Wellenlänge um 2,83 Proz. gewachsen.

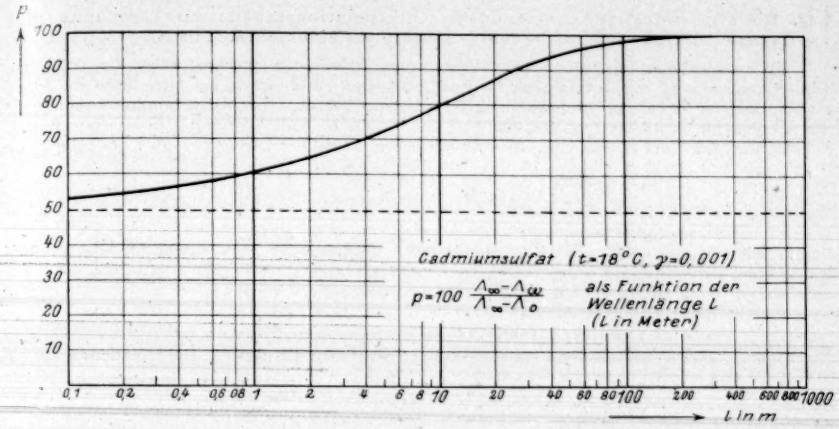


Fig. 8.

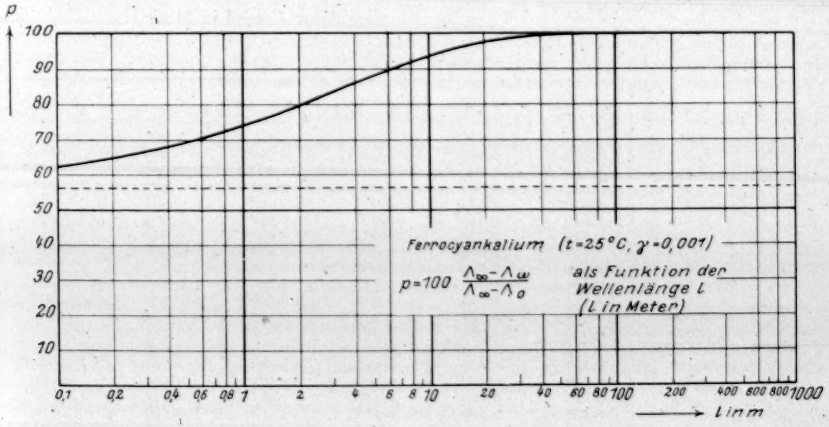


Fig. 9.

Wir besprechen jetzt kurz das Beispiel des Ferrozyankaliums, welches der Fig. 9 entspricht. Nach Tabelle II ist die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bei $t = 25^0$ C $\overline{\Lambda}_\infty = 680$. Ferner ist

$$\overline{\Lambda}_{I\,0} = 2{,}12\sqrt{\gamma}\ \overline{\Lambda}_\infty = 47{,}5 \text{ (in Proz. von } \overline{\Lambda}_\infty : 7 \text{ Proz.)}$$

$$\overline{\Lambda}_{II} = 1890\sqrt{\gamma} \quad = 59{,}8 \text{ (in Proz. von } \overline{\Lambda}_\infty : 8{,}8 \text{ Proz.).}$$

Die Gesamtverminderung der molekularen Leitfähigkeit wieder in Prozenten von $\overline{\Lambda}_\infty$ ergibt sich zu 15,8 Proz. Für die Wellenlänge $l = 1{,}63$ m, für welche $\frac{\overline{\Lambda}_{I\,\omega}}{\overline{\Lambda}_{I\,0}}$ auf die Hälfte gesunken ist, ist eine Vermehrung der molekularen Leitfähigkeit um 3,5 Proz. eingetreten.

## § 13. Die allgemeinen Formeln und die Interpolationstabelle zur Berechnung der Grenzleitfähigkeit jedes beliebigen Beispiels eines einfachen Elektrolyten.

Wir wollen jetzt noch zum Schluß ein einfaches Verfahren besprechen, welches gestattet, das Dispersionsphänomen der Leitfähigkeit für jeden beliebigen Elektrolyten, der zwei Arten von Ionen enthält, rasch zu übersehen. Lösungsmittel, Temperatur, Elektrolyt und Konzentration seien irgendwie fest gewählt. Vermöge (79), (80) und (81) sind, da die Beweglichkeiten der Ionen experimentell bekannt sind, $q$, $\varkappa^2$ und $\Theta$ bestimmt. Sie seien hier noch einmal der Übersicht halber mit aufgeführt:

$$q = \frac{\overline{L}_1 z_2 + \overline{L}_2 z_1}{(z_1 + z_2)(\overline{L}_1 z_2^2 + \overline{L}_2 z_1^2)} z_1 \cdot z_2$$

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \frac{\varepsilon^2 N \gamma}{1000} \sum \nu_i z_i^2 \Big| = 0{,}05342 \cdot 10^{16} \cdot \gamma \sum \nu_i z_i^2 \text{ für Wasser von } 18^0 \text{ C} \Big|$$

$$\Theta = \frac{z_1^2 z_2^2}{z_2^2 \overline{L}_1 + z_1^2 \overline{L}_2} \frac{15{,}34 \cdot 10^{-8}}{kTq\varkappa^2}.$$

Nun hängt $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{1o}}$ nach (62) nur von $q$ und $\omega\Theta$ noch ab. Stellt man sich also eine Interpolationstabelle XI für verschiedene Werte von $q$ her, die Werten von $\omega\Theta$ solche von $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{1o}}$ zuordnet, so kennt man vermöge der Beziehung (82) die Wellenlänge.

$$l = \frac{18{,}85 \cdot 10^{10}}{\omega\Theta} \Theta \qquad (l \text{ ergibt sich nach dieser Formel in Meter.}) \qquad (82)$$

Tabelle XI.

| $\omega\Theta$ | $q = 1{,}0$ | $q = 0{,}75$ | $q = 0{,}5$ | $q = 0{,}45$ | $q = 0{,}40$ | $q = 0{,}35$ | $q = 0{,}30$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 0,1 | 0,998 | 0,998 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,999 |
| 0,2 | 0,995 | 0,996 | 0,997 | 0,997 | 0,997 | 0,997 | 0,997 |
| 0,35 | 0,985 | 0,987 | 0,989 | 0,990 | 0,990 | 0,990 | 0,991 |
| 0,5 | 0,972 | 0,976 | 0,980 | 0,981 | 0,981 | 0,981 | 0,982 |
| 0,75 | 0,943 | 0,948 | 0,956 | 0,959 | 0,962 | 0,965 | 0,968 |
| 1 | 0,910 | 0,919 | 0,930 | 0,934 | 0,938 | 0,942 | 0,946 |
| 1,25 | 0,876 | 0,888 | 0,904 | 0,909 | 0,913 | 0,918 | 0,922 |
| 1,5 | 0,844 | 0,859 | 0,876 | 0,882 | 0,888 | 0,894 | 0,900 |
| 2 | 0,785 | 0,804 | 0,826 | 0,833 | 0,841 | 0,848 | 0,856 |
| 2,5 | 0,736 | 0,755 | 0,783 | 0,791 | 0,799 | 0,808 | 0,817 |
| 3 | 0,692 | 0,715 | 0,745 | 0,753 | 0,763 | 0,773 | 0,785 |
| 4 | 0,624 | 0,649 | 0,682 | 0,691 | 0,701 | 0,713 | 0,727 |
| 6 | 0,531 | 0,557 | 0,593 | 0,603 | 0,614 | 0,628 | 0,643 |
| 8 | 0,469 | 0,494 | 0,531 | 0,540 | 0,553 | 0,565 | 0,582 |
| 10 | 0,425 | 0,449 | 0,486 | 0,496 | 0,507 | 0,520 | 0,537 |
| 15 | 0,353 | 0,374 | 0,409 | 0,417 | 0,428 | 0,442 | 0,458 |
| 20 | 0,308 | 0,328 | 0,360 | 0,368 | 0,378 | 0,390 | 0,406 |
| 25 | 0,277 | 0,296 | 0,326 | 0,334 | 0,344 | 0,354 | 0,369 |
| 30 | 0,254 | 0,272 | 0,299 | 0,307 | 0,317 | 0,327 | 0,342 |
| 35 | 0,235 | 0,252 | 0,279 | 0,286 | 0,295 | 0,305 | 0,318 |
| 40 | 0,221 | 0,237 | 0,261 | 0,267 | 0,277 | 0,287 | 0,299 |
| 45 | 0,204 | 0,223 | 0,247 | 0,254 | 0,263 | 0,272 | 0,288 |
| 50 | 0,198 | 0,213 | 0,235 | 0,242 | 0,250 | 0,259 | 0,271 |
| 75 | 0,162 | 0,174 | 0,193 | 0,199 | 0,206 | 0,214 | 0,223 |
| 100 | 0,1405 | 0,151 | 0,168 | 0,173 | 0,179 | 0,186 | 0,195 |
| 150 | 0,1148 | 0,1236 | 0,138 | 0,142 | 0,147 | 0,153 | 0,160 |
| 200 | 0,0996 | 0,1072 | 0,1195 | 0,1232 | 0,1278 | 0,1328 | 0,1394 |
| 300 | 0,0815 | 0,0877 | 0,0983 | 0,1011 | 0,1046 | 0,1088 | 0,1145 |
| 500 | 0,0631 | 0,0680 | 0,0759 | 0,0783 | 0,0812 | 0,0844 | 0,0888 |
| 700 | 0,0534 | 0,0574 | 0,0643 | 0,0663 | 0,0688 | 0,0717 | 0,0751 |
| 1000 | 0,0446 | 0,0481 | 0,0538 | 0,0555 | 0,0576 | 0,0599 | 0,0629 |
| 5000 | 0,0200 | 0,0215 | 0,0241 | 0,0249 | 0,0258 | 0,0269 | 0,0282 |
| 10000 | $0{,}0141_4$ | $0{,}0152_3$ | 0,01706 | 0,01755 | 0,01824 | 0,0190 | 0,0199 |

Die Werte der Tabelle XI sind genauer als 1 Proz.

$\frac{\overline{\Lambda}_{I\omega}}{\overline{\Lambda}_{I\,o}}$ als Funktion der Wellenlänge für jedes beliebige Beispiel. Ist z. B. $q = 0{,}33$, so hat man zwischen der 7. und 8. Rubrik der Tabelle XI zu interpolieren, und nach (82) die den Werten $\omega\Theta$ zugeordneten Wellenlängen auszurechnen. (60) und (70) bzw. (71) ergeben die molekulare Leitfähigkeitsverminderung infolge der Relaxationskraft $\overline{\Lambda}_{I\,o}$ bzw. die Verminderung infolge der elektrophoretischen Wirkung für den stationären Fall. Damit ist aber alles bekannt, was zur vollständigen Erfassung des Dispersionseffektes ausreicht.

## Zusammenfassung.

Die Folge der zwischen den Ionen wirksamen Coulombschen Kräfte ist das Auftreten einer gewissen Regelmäßigkeit in der Verteilung der Ionen, die sich als Ionenatmosphäre bemerkbar macht. Diese Auffassung ist nicht nur mit Hinsicht auf die thermodynamischen Eigenschaften, sondern auch auf die irreversiblen Vorgänge der Elektrizitätsleitung von Bedeutung geworden. In der vorliegenden Arbeit ist das Verhalten dieser Ionenwolke gegenüber einem äußeren elektrischen Wechselfelde auch unter Berücksichtigung der Brownschen Bewegungsschwankungen der Ionen untersucht worden und damit ein quantitatives Grenzgesetz der Dispersion der Leitfähigkeit starker Elektrolyte gefunden worden. Es zeigte sich, was auch bereits für die Auffassung des stationären Falles von Bedeutung war, daß zwei Größen der Ionenwolke für die Leitfähigkeitsfragen wesentlich sind: nämlich einmal ihre Dicke $\frac{1}{\varkappa}$, und zweitens ihre Relaxationszeit, welche die Dichteverteilung der Wolke zu ihrem Entstehen oder Vergehen benötigt. Die Dicke der Ionenatmosphäre ist von der Größenordnung $\frac{10^{-8}}{\sqrt{\gamma}}$ cm (vgl. Tabelle III), worin $\gamma$ die Konzentration in Mol pro Liter angibt; entfernt man plötzlich ein Ion, so ist für den zeitlichen Übergang der um das Ion zentrierten Regelmäßigkeit in der Anordnung zu der regellosen Orientierung eine endliche Relaxationszeit charakteristisch. Diese ist von der Größenordnung $\frac{10^{-10}}{\gamma}$ sec (vgl. Tabelle III). Dicke und Relaxationszeit sind bestimmend für die Differenz der molekularen Leitfähigkeit bei kleinen Konzentrationen gegenüber ihrem Werte für unendliche Verdünnung. Auch bei vollständiger Dissoziation tritt infolge der bis auf größere Entfernungen wirksamen elektrostatischen Bindung der Ionen aneinander eine bremsende Kraft auf die Ionen auf. Sie beruht einmal auf der Relaxationskraft und zweitens auf der elektrophoretischen Kraft. Die Relaxationskraft ergibt sich als Folge der Relaxationszeit. Würde eine solche nicht existieren, so würde auch die Relaxationskraft verschwinden. Bewegt sich nämlich ein Ion unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes, so wird ein Unterschuß an Ladungsdichte der Wolke vor und ein Überschuß an Ladungsdichte hinter dem Ion auftreten. Diese dissymmetrische Ladungsverteilung erzeugt eine bremsende Kraft „die Relaxationskraft", die der Ionengeschwindigkeit proportional ist für kleine Werte derselben. Die elektrophoretische Kraft wird durch Zusatzbewegungen des Lösungsmittels hervorgerufen, welche eine Vermehrung der Stokesschen Reibungskraft bedingen. Beide Kräfte sind der Dicke der Ionenwolke umgekehrt proportional, rufen also eine Verminderung der molekularen Leitfähigkeit im Sinne des Kohlrauschschen Gesetzes hervor. Versuche von M. Wien über den Einfluß sehr hoher Feldstärken (Größenordnung 100 000 Volt/cm) auf die Leitfähigkeit, bei denen Geschwindigkeiten von etwa 1 m pro Sek. auftreten und bei denen Abweichungen vom Ohmschen Gesetz beobachtet wurden, lassen sich auf Grund des entworfenen Bildes verstehen. Bei starken Feldern kommt, wie man leicht abschätzt, die Ionenwolke überhaupt nicht mehr zustande; hierfür muß also die Leitfähigkeit bis zu dem Werte, der der unendlichen Verdünnung entspricht, ansteigen[1]), vorausgesetzt, daß die Annahme der vollständigen Dissoziation zutrifft. Die Untersuchung des Wienschen Effektes oder auch der hier diskutierten Dispersion ergibt also die Möglichkeit, den Effekt der gegenseitigen Bindung durch Coulombsche Kräfte experimentell zu eliminieren[2]). Damit scheint uns eine neue Methode gegeben, über den wirklichen Dissoziationsgrad der Elektrolyte Aufschluß zu erlangen. Wir wollen in einer demnächst erscheinenden Notiz hierauf ausführlicher

1) Wie Herr Geheimrat M. Wien uns freundlichst mitteilte, scheinen seine neuesten Versuche diese von ihm schon 1927 ausgesprochene Vermutung zu bestätigen.

2) Es scheint uns von prinzipieller Bedeutung, die durch obige Andeutungen gekennzeichneten Dissoziationsgrade zu vergleichen mit den unter Mitheranziehung des Massenwirkungsgesetzes abgeleiteten, wie sie von W. Nernst gefunden werden. (Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 428, 1927, Orthmann, Ergebn. d. Naturw. **6**, 1927; Naudé, Zeitschr. f. Elektrochemie 532, 1927; W. Nernst, Berl. Akad. Ber. **2**, 4, 1928.)

eingehen, und uns für den Spezialfall des KCl überlegen, in welcher Weise die Vermehrung der molekularen Leitfähigkeit als Funktion der Feldstärke bis zu ganz hohen Feldern theoretisch erfaßt werden kann. Wenn auch die Hydrodynamik dieses Vorgangs unverhältnismäßig komplizierter und noch keineswegs gelöst ist, so ist es doch möglich, die Wiensche Kurve in ihrer ganzen Erstreckung theoretisch zu reproduzieren.

Die Wienschen Versuche legten es nahe, die Existenz eines anderen bisher noch nicht beobachteten Effektes zu vermuten, der von uns in dieser Arbeit ausführlich untersucht worden ist. Wirkt nämlich ein elektrisches Wechselfeld auf die Ionen der Lösung ein, so zeigt die Ionenwolke in jedem Augenblick diejenige Dissymmetrie der Ladungsverteilung, die der momentanen Geschwindigkeit des Ions entspricht. Wird aber die Zeitdauer einer Schwingung des Ions vergleichbar mit der Relaxationszeit oder sogar geringer, so kann sich die dissymmetrische Ladungsverteilung in der Ionenwolke nicht mehr voll ausbilden. Infolgedessen fehlt für ganz hohe Frequenzen die Relaxationskraft, und die molekulare Leitfähigkeit steigt, wie man ja anschaulich ohne weiteres übersieht. Die allgemeine Theorie dieser Dispersionserscheinung der Leitfähigkeit ist hier für den Fall verdünnter Lösungen auch unter Berücksichtigung der Brownschen Bewegungsschwankungen der Ionen ausgearbeitet worden. Der Einfluß der Konzentration, der Beweglichkeit der Ionen, der Dielektrizitätskonstante, der Temperatur und der Wertigkeit wurde ausführlich untersucht. Die auftretende Vermehrung der molekularen Leitfähigkeit entspricht dem Anteil, der von der Relaxationskraft herrührt und kann daher ziemlich beträchtlich werden. Experimentell war der von uns vermutete Dispersionseffekt der Leitfähigkeit starker Elektrolyte bei der Abfassung dieser Notiz noch nicht nachgewiesen. Anzeichen für ihn fand M. Wien[1]). Neuerdings hat ferner Sack im hiesigen Laboratorium zeigen können, daß zwei Lösungen eine von $KCl$ und eine von $MgSO_4$, die bei kleiner Frequenz gleiche Leitfähigkeit haben, einen verschiedenen Widerstand zeigen, wenn sie mit hoher Frequenz (Wellenlänge 18 m) gemessen werden. Die Leitfähigkeitsdifferenz war in dem vorausgesagten Sinne und von der erwarteten Größenordnung. Sack wird über diese immerhin noch vorläufigen Versuche demnächst selbst berichten.

1) M. Wien, Ann. d. Physik **38**, 340/41, 1927.

(Eingegangen 15. Mai 1928.)

## Das elektrische Moment des Paraazoxyanisols.

Von J. Errera (Brüssel).

Das Paraazoxyanisol ist zwischen $399^0$ und $417^0$ K ein typischer Vertreter des mesomorphen Zustandes von der nematischen Type[1]).

Die Anisotropie des Mediums kann den Molekülen selber zugeschrieben werden, jedoch neigen heutzutage einige Autoren zu der Ansicht, daß das Paraazoxyanisol im nematischen Zustande kristalline Aggregate von Stäbchenform enthält (die wir im folgenden Stäbchen nennen wollen), die ungefähr $10^4$—$10^5$ Moleküle enthalten, und die die Anisotropie verursachen sollen. Wie kam man nun zu dieser Zahl $10^4$—$10^5$ Moleküle? Ornstein[2]) berechnete auf Grund der Messungen von Kast[3]) über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf die D.K., daß das magnetische Moment der Stäbchen $9{,}43 \cdot 10^{-27}$ beträgt, entsprechend ungefähr $10^4$ Bohrschen Magnetonen. Anderseits berechnet Freedericks[4]) aus den Messungen von Foex und Royer[5]), daß die Stäbchen, die diamagnetisch und stark anisotrop sein sollen, ungefähr $10^5$ Moleküle enthalten. Ihre Dimensionen würden dieselben bleiben bei jeder Temperatur ihres Existenzbereiches[1]).

Bei Einwirkung eines magnetischen Feldes auf das Paraazoxyanisol im nematischen Zustande variiert die D.K. mit der Intensität des magnetischen Feldes und mit dem Winkel zwischen den elektrischen und magnetischen Kraftlinien. Die größte beobachtete Änderung der D.K. bei der Sättigung beträgt nach Kast 0,119 für eine D.K. von 5,41 und nach Jezewski[2]) 0,151 für 5,31. Diese gut übereinstimmenden Zahlen zeigen eine schwache Änderung der D.K., welche nach Ornstein der Differenz der D.K. nach den beiden Axenrichtungen der Stäbchen entsprechen würde. Die Theorien, die diese Erscheinungen erfassen wollen, müssen beachten: 1. die Kräfte des magnetischen Feldes; 2. die orientierenden Kräfte des inneren Feldes; 3. die Wärmebewegung und 4. die Adhäsionskräfte der flüssigen Kristalle der Kondensatorplatten gegenüber, die, im Langmuirschen Sinne, orientierende Kräfte der Oberfläche sind.

1) G. Friedel, Annales de Physique **18**, 273, 1922.
2) L. S. Ornstein, Ann. der Phys. **74**, 454, 1924.
3) W. Kast, Ann. d. Phys. **83**, 391, 1927.
4) V. Freedericks, Zeitschr. f. Phys. **42**, 533, 1927.
5) G. Foex u. L. Royer, C. R. **180**, 1912, 1925.

1) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 454, 1924.
2) M. Jezewski, Zeitschr. f. Phys. **40**, 157, 1926.

Gegen die Hypothese der Existenz von Stäbchen wurden neuerdings durch Zocher[1]) und Ebert[2]) wichtige Einwände erhoben. Zocher machte z. B. darauf aufmerksam, daß solche Aggregate mit Konstanten magnetischen Moments unseren Erfahrungen über den Zusammenhang von Magnetisierbarkeit und chemischer Konstitution organischer Stoffe widersprechen. Auch ist die Annahme solcher Aggregate mit der Existenz von großen, optisch-homogenen anisotropen Schmelzen unvereinbar.

Andere Autoren benutzen nicht zur Erklärung der Anisotropie die Stäbchenhypothese:

Nach der Theorie von Born[3]) sollen die Paraazoxyanisol-Moleküle ein erhöhtes elektrisches Moment besitzen, welches die Orientierung der Moleküle verursacht; Ebert und v. Hartel[4]) haben den Höchstwert des elektrischen Momentes des Paraazoxyanisols gemessen und fanden einen Wert, der bedeutend unter dem von der Theorie Borns geforderten Mindestwerte bleibt.

Die Hypothese von Vorländer[5]) und Oseen[6]) schreibt die Anisotropie hauptsächlich der langgestreckten Form der Moleküle zu; es ist dies auch die Hypothese, die in den neueren Arbeiten von Ebert und von Hartel und von Zocher angenommen wird.

Unsere Versuche beschäftigten sich mit der Frage, ob die eventuell vorhandenen Stäbchen des Paraazoxyanisols ein elektrisches Moment besitzen und wir haben zugleich das elektrische Moment der Moleküle bestimmen können[7]).

Die Tatsache, daß die Paraazoxyanisol-Moleküle ein elektrisches Moment besitzen, bedeutet noch nicht, daß die Stäbchen auch eines haben würden. Je nach der Anordnung der Moleküle im Stäbchen kann das Moment erhöht oder erniedrigt, oder, was für den ersten Blick am unwahrscheinlichsten erscheint, ungeändert sein, was auch gegen ihre Existenz sprechen würde.

1. a) Wir haben die D.K. des Paraazoxyanisols bei verschiedenen Temperaturen zwischen 116 und 129° C in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen. Die Frequenz variierte dabei von 1 Million bis zu 400. Bei konstanter Temperatur bleibt die D.K. für verschiedene Frequenzen fast konstant (s. Tab. I).

Tabelle I.

Die D.K. des Paraazoxyanisols in Abhängigkeit von der Frequenz. Temperatur: 129° C.

| $\nu$ | D. K. |
|---|---|
| 670,000 | 5,3 |
| 330,000 | 5,3 |
| 52,000 | 5,3 |
| 12,000 | 5,4 |
| 6,000 | 5,4 |
| 2,340 | 5,4 |
| 680 | 5,4 |
| 380 | 5,4 |

Dieses Resultat zeigt, daß kein Dipolmoment von Stäbchen vorhanden ist, denn falls es Stäbchen mit eigenem Moment gäbe, so sollten sie in Anbetracht ihrer Dimensionen (entsprechend den Aggregaten von $10^4$—$10^5$ Molekülen) und der Viskosität des Mediums, schon für Frequenzen oberhalb 500 an der Polarisation des Mediums mitwirken und eine Erhöhung der D.K. verursachen. Vergleicht man die Zahlen der Tab. I mit an kolloidalen Lösungen von Vanadinpentoxyd[1]) erhaltenen, so findet man, daß das $V_2O_5$, dessen Teilchen Stäbchenform haben und die ein hohes Dipolmoment besitzen, — schon für Frequenzen von der Größenordnung 500,000 und in einer Konzentration von 0,06 g/L eine Erhöhung der D.K. des Lösungsmittels zeigt. — Bei der Frequenz 3800 wird die D.K. auf 570 erhöht, gegenüber 80 bei der Frequenz 1 Million.

b) Bei Messungen oberhalb der Klärtemperatur der nematischen Phase, findet man die D.K. gleich derjenigen in der nematischen Phase, selbst für Frequenzen von der Größenordnung 500. Falls Stäbchen mit permanentem Dipolmoment vorhanden wären, so würde man bei 136° C, d. i. die Temperatur, bei der die Anisotropie zu erscheinen beginnt, eine plötzliche Zunahme der D.K. beobachten. Die folgende Tabelle II zeigt davon keine Spur:

Bemerkenswert ist der kleine Temperaturkoeffizient, der bei Medien, die permanente Dipole besitzen, im allgemeinen größer ist. Wasser zeigt z. B. für einen Intervall von 30° eine Änderung der D.K. von 83,71 bei 10,6° C zu 71,6 bei 41,7° C[2]).

Es ergibt sich aus diesen Versuchsreihen, daß die Gesamtpolarisation, selbst bei niedrigen Frequenzen gemessen, bei Überschreiten der Klärtemperatur, dieselbe bleibt, was gegen die Assoziation der Moleküle zu Stäbchen spricht.

1) H. Zocher, Physik. Zeitschr. **28**, 790, 1927.
2) Siehe gleiche Spalte Note 4.
3) M. Born, Ann. d. Phys. **55**, 222, 1918.
4) L. Ebert u. H. von Hartel, Physik. Zeitschr. **28**, 786, 1927.
5) D. Vorländer, Zeitschr. f. Phys. Chem. **105**, 211, 1923.
6) C. W. Oseen, zitiert in der Arbeit von Ebert (Note 3) S. 787.
7) Diese Arbeit wurde noch vor Erscheinen der Mitteilung von Ebert und von Hartel begonnen.

1) J. Errera, Kolloid-Zeitschr. **31**, 59, 1922; **32**, 157 u. 373, 1923.
2) Die Dichtemessungen von Jaeger, Zeitschr. anorgan. Chemie **101**, 152, 1917.

Tabelle II.

Einfluß der Temperatur auf die D.K.[1]) — Meßfrequenz: 680.

| $t$ | D. K. ($\varepsilon$) | $P \cdot T = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \text{M.T.}$ |
|---|---|---|
| 151° | 5,2 . . . . . | 56,500 |
| 145° | 5,2 . . . . . | |
| 136° | 5,3 . . . . . | 54,200 |
| 122,8° | 5,3 . . . . . | 52,000 |
| 119° | 5,4 . . . . . | 51,500 |
| 117° | 5,4 . . . . . | 51,200 |
| 110° | 5,4 (fl. überkühlt) | 49,800 |
| 116,6° | 12,6 | |
| 116,4° | 11,5 | |
| 115,8° | 7,2 | |
| 111,2° | 3,8 | |
| 20°1,5 | 3,3 | |

2. Die Paraazoxyanisol-Moleküle haben ein erhöhtes Dipolmoment. In der Tat, die D.K. des festen Paraazoxyanisols beträgt 3,2 bei 20° C und bei einer Frequenz von 500,000, wogegen die D.K. des flüssigen 5,3 ist. Diese Zahlen sind allgemein kennzeichnend für Körper, die permanente Dipole haben; unterhalb des Schmelzpunktes und für hohe Frequenzen ist die D.K. des festen Körpers kleiner, als die der Flüssigkeit; die nichtpolaren Körper zeigen dagegen eine kleine Erhöhung der D.K. beim Festwerden[2]).

Da die Polarisation des Paraazoxyanisols bei der Klärtemperatur keine Diskontinuität zeigt, so haben wir das Produkt von Gesamtpolarisation —mal abs. Temperatur ($PT$) in Anhängigkeit von der abs. Temperatur auftragen können. Wenn das flüssige Paraazoxyanisol nicht assoziiert wäre, so würde man aus der Lage des Schnittpunktes dieser Kurve mit der Ordinate das elektrische Moment der Moleküle berechnen können[3]), wie dies z. B. beim Äther, welcher ebenfalls polar ist, der Fall ist. In diesem Falle wäre die Gesamtpolarisation ($P$) im flüssigen Zustande dieselbe wie in der Gasphase oder im Zustande einer unendlichen Verdünnung in einem nicht polaren Lösungsmittel. Wir nennen diese Polarisation $P_\infty$. Die in der Tabelle II enthaltenen Werte zeigen, daß diese Methode nicht geeignet ist; wenn man die Kurve zeichnet, so zeigt der negative Schnittpunkt mit der Ordinate, daß das Medium assoziiert ist und daß wir mit Werten von $P$ und nicht $P_\infty$ zu tun haben, für welche allein die Debyesche Theorie gültig ist. Wir müssen also zur Berechnung des elektrischen Momentes der Moleküle einen anderen Weg wählen.

1) L. Kockel, Annalen d. Phys. **77**, 417, 1925.
2) J. Errera, Polarisation diélectrique, Presses Univ. Paris 1928.
3) P. Debye, Handbuch der Radiologie, VI, S. 622.

Ebert und v. Hartel[1]) verwendeten die zweite Debyesche Methode[2]), indem sie Messungen der D.K. und der Dichte von Paraazoxyanisol-Lösungen in Benzol vornahmen, und berechneten daraus die Gesamtpolarisation für unendliche Verdünnung und für die Assoziation Null ($P_\infty$). Um den Anteil der Gesamtpolarisation, der den nicht assoziierten permanenten Dipolen ($P_{p\infty}$) zugeschrieben werden kann, berechnen zu können, substrahieren sie von $P_\infty$ in erster Annäherung, wie sie selbst bemerken, die elektronische Polarisation $P_E$ anstatt der Summe dieser Polarisation $P_E$ plus die durch die Atome verursachte $P_A$, also $P_E + P_A$. Man könnte diesen Wert von $P_E + P_A$ bestimmen durch Messung des Brechungsvermögens der Flüssigkeit für eine infrarote Frequenz, deren Schwingungszeit kleiner ist als die Relaxationszeit der permanenten Dipole und größer als die letzte Absorption der Atome. Wir haben einen angenäherten Wert von $P_E + P_A$ bestimmt durch Messung der Gesamtpolarisation im festen Zustande, weil unterhalb des Schmelzpunktes und bei hohen Frequenzen; die permanenten Dipole können dabei zur Polarisation nicht beitragen.

Wir finden auf diese Weise für das feste Paraazoxyanisol einen Wert von $P_E + P_A = 82$ (die D.K. des festen Paraazoxyanisols ist 3,2 und die entsprechende Dichte 1,33). Beim Gebrauche des von Ebert und v. Hartel angegebenen $P_\infty$-Wertes finden wir für $P_{p\infty} = P_\infty - (P_E + P_A) = 190 - 82 = 108$, woraus sich für das elektrische Moment der Wert $\mu = 2{,}3 \cdot 10^{-18}$ ergibt. Der Assoziationsgrad der permanenten Dipole ist $\frac{P_{p\infty} - P_p}{P_{p\infty}} = \frac{108 - 50}{108} = 0{,}54$.

## Die D.K. während des Erstarrens.

Da das Paraazoxyanisol permanente Dipole besitzt, so ist es von Interesse, die Änderung seiner D.K. beim Erstarren zu verfolgen. Tab. II zeigt diese Werte.

Es scheint, daß das Paraazoxyanisol im Momente des Erstarrens sich so verhält, als ob es im molekularen Zustande wäre, da seine bei niedrigen Frequenzen gemessene D.K. ganz plötzlich mehr als den doppelten Wert der Flüssigkeit annimmt, um nachher auf den Wert des festen Paraazoxyanisols herabzusinken. Bei hohen Frequenzen ($\nu = 300{,}000$) gemessen, existiert diese Erhöhung der D.K. nicht und die D.K. der Flüssigkeit geht kontinuierlich in diejenige des Festen über. Diese Erscheinung ist sowohl beim Erstarren, als auch beim Schmelzen zu beobach-

1) Siehe Note 4, S. 427.
2) Siehe Note 2, S. 428, 1. Spalte

ten. Für andere Beispiele und Erklärungsmöglichkeiten verweisen wir auf eine frühere Mitteilung[1]).

Zusammenfassung: Vom Standpunkte seines elektrischen Momentes kann die optische Anisotropie des Paraazoxyanisols nicht stäbchenförmigen Molekülaggregaten zugeschrieben werden, sondern den Molekülen selber. Für das elektrische Moment der Moleküle ergibt sich $\mu = 2{,}3 \cdot 10^{-18}$.

Zum Schlusse sei Herrn Dr. L. Ebert bestens gedankt für seine liebenswürdige briefliche Mitteilung, in welcher er mich auf seinen mit Herrn Dr. Zocher gemeinsamen Standpunkt aufmerksam gemacht hat.

1) J. Errera, Transaction Faraday Soc. **24**, 162, 1928.

(Eingegangen 27. April 1928.)

## Vorläufige Mitteilung über die Theorie des Kontaktdetektors.

Von Fritz Regler.

In der folgenden Arbeit soll gezeigt werden, daß es möglich ist, alle an Kontaktdetektoren beobachteten Erscheinungen unter Verwendung bekannter Tatsachen und Theorien zu erklären und dadurch diese in der Praxis so einfachen Gleichrichter auch theoretisch zu begründen. Vom Verfasser wurden die guten Detektoren von den schlechten als wesensverschieden getrennt und eine zwangslose Erklärung sämtlicher Erscheinungen herbeigeführt.

Um eine Theorie über die Wirkungsweise eines Kontaktdetektors aufstellen zu können, ist es nötig, sämtliche auf diesem Gebiete gemachten Versuche und Erfahrungen zu sammeln. Ein Teil der Erfahrungen wurde vom Verfasser selbst auf Grund von Experimenten gesammelt, ein anderer Teil der Literatur entnommen. Wir wollen diese durch das Experiment erhärteten Erscheinungen jeweils mit Hilfe der neuen Theorie zu erklären versuchen.

Man unterscheidet im wesentlichen zwei Arten von Detektoren, gute und schlechte. Zu den guten zählen im allgemeinen Kombinationen von Kristallen bzw. kristallinischen Körpern in Verbindung mit ebensolchen Stoffen oder in Verbindung mit Metallen. Zu den schlechten zählen Metalle gegen Metalle. Die gesamten Erscheinungen an beiden Detektorarten lassen sich auf zwei physikalisch längst bekannte Grundprinzipien zurückführen, und zwar einmal auf den piezoelektrischen Effekt oder, wie wir ihn in Hinkunft stets nennen wollen, auf die Elektrostriktion, das andere Mal auf die verschiedene Austrittsarbeit der Elektronen aus verschiedenen Substanzen, bzw. verschieden behandelten und verschieden geformten Substanzen. Alle jene Detektoren, denen praktische Bedeutung zukommt, beruhen auf der Elektrostriktion. Die Folge dieser Behauptung ist, daß eine unipolare Leitfähigkeit zwischen chemisch und physikalisch reinen Metallen im Vakuum oder in einem neutralen Gase gar nicht, bzw. nur in geringem Maße vorhanden sein darf und daß eine stärkere unipolare Leitfähigkeit nur bei oxydierter Oberfläche der Metalle eintreten darf. Tatsächlich bemerkte Goddard[1]), daß bei reinen Metallen im Vakuum der Gleichrichtereffekt entweder ganz ausbleibt oder bis auf zwei bis drei Prozent zurückgeht. Füllte er dann den Vakuumrezipienten mit Wasserstoff, Stickstoff oder einem anderen neutralen Gase, so zeigte sich keine Veränderung oder Besserung des Effektes. Hingegen erreichte der Effekt wieder seinen ursprünglichen Wert, wenn der Rezipient mit Sauerstoff gefüllt wurde. Auf die unipolare Leitfähigkeit des Bleiglanzes aber hatte das Evakuieren keinen verschlechternden Einfluß. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß nicht das Fehlen der Luft oder des Sauerstoffes für die Detektorwirkung nachteilig ist, sondern daß unter dem Einfluß des Sauerstoffes sich eine dünne Oxydschicht auf dem Metall bildet, die unter Umständen oder sogar meistens aus Mikrokristallen besteht, so daß die Detektorwirkung auch hier wieder auf einer Kristallkombination beruht. Jedenfalls aber darf man auch die Gleichrichterwirkung reiner Metalle, wenn sie auch nur sehr schwach vorhanden ist, nicht unbesprochen lassen, zumal ja auch Platindraht-Platinplatte als Detektor bekannt sind, bei denen wohl außer einer sehr starken Gasabsorption keinerlei chemische Veränderungen angenommen werden können.

Für die Erklärung dieser Erscheinung maßgebend ist die Tatsache, daß bei Erwärmung der Kontaktstelle ein Thermostrom entsteht. Legt man nun der Entstehung des Thermostromes die von Drude, Riecke usw. gefundene Theorie zugrunde, nach welcher der Thermostrom durch die ungleichen Druckverhältnisse der Elektronen in den sich berührenden Metallen entsteht, so ist ohne weiteres klar, daß diese ungleichen Druckverhältnisse auch dem Elektronentransport in den zwei verschiedenen Richtungen verschiedene Widerstände entgegensetzen müssen. Nun wird aber gerade die Substanz mit dem geringen Elektronendruck durch das Übertreten der Elektronen

1) Goddard, Physical Rev. **34**, 149, 1912.

bei Erwärmung elektronenreicher, d. h. negativ gegen die andere geladen. Bei Anlegen einer Spannung aber muß die Seite mit dem geringeren Elektronendruck positiv werden, um Elektronen aus der anderen herausziehen zu können. Wird die andere Seite positiv, so werden wegen des entgegenwirkenden Druckes nur viel weniger Elektronen in sie eindringen können, wodurch die Leitung unipolar wird. Da aber bei unerwärmter Kontaktstelle die Spannung, die dem Elektronenüberdruck das Gleichgewicht hält, nur einige Hundertstel Volt beträgt, so kann auch die prozentuelle Überlegenheit der einen Stromrichtung gegen die andere nur sehr klein sein, eine Tatsache, die durch das Experiment ihre volle Bestätigung findet. Auch bei gleichen Materialien kann eine solche Verschiedenheit des Elektronendruckes auftreten, da der Elektronendruck bei gleicher Temperatur unter anderem von der mittleren freien Weglänge der Elektronen abhängt und diese wieder in innigem Zusammenhang mit der Bearbeitung des Materials steht. So kann z. B. die freie Weglänge in einem gezogenen Draht ganz andere Werte annehmen, als in einer gehämmerten Platte, eine Tatsache, die durch die Strukturuntersuchungen verschieden bearbeiteter Metalle mittels Röntgenstrahlen und in der Verschiedenheit ihrer spezifischen Widerstände genugsam bekannt ist.

Von noch größerem Einfluß auf die Gleichrichterwirkung als die Verschiedenheit der Anzahl der freien Elektronen und die Verschiedenheit ihrer mittleren Weglängen in den einzelnen Materialien erscheint aber die Form der Materialien, eine theoretische Folgerung aus unserer Theorie, die durch die Arbeit von G. G. Reißaus[1]) bestätigt wird, auf welche wir im folgenden noch zurückkommen werden. Nach dieser Arbeit wurde nämlich experimentell bestätigt, daß der Elektronenstrom immer von der Spitze zur Fläche wandert. Daß an Spitzen hohe Elektronendrucke auftreten, ist aber aus der Röntgenpraxis genugsam bekannt, da ja scharfe Spitzen und Schneiden sogar im Hochvakuum einer Coolidgeröhre soviel Elektronen emittieren, daß sie die Glühkathode ersetzen können. Dieser starke Elektronendruck an der Spitze eines der beiden Detektormaterialien ist aber die Ursache der unipolaren Leitung. Es kann sich aber auch hier wieder nur um die Gleichrichtung sehr schwacher Ströme handeln, da sonst zwischen sich berührenden Spitzen und Flächen höhere Spannungen bestehen müßten, die bis jetzt wohl noch niemals beobachtet werden konnten.

Wenden wir uns aber von der Detektorwirkung reiner Metalle im Vakuum wieder jener in Luft zu, so haben wir es eigentlich, nach dem vorher Gesagten, mit einer Kombination Kristall-Kristall, bzw. Kristall-Metall zu tun, der wir unsere Aufmerksamkeit schenken wollen und wobei es uns einerlei ist, ob die Kristallschicht durch Oxydation der Metalle entsteht oder ob wir reine Kristalle vor uns haben. Diesen Betrachtungen muß vorausgeschickt werden, daß es dem Verfasser gelungen ist, unter Verwendung zweier Carborundumkristalle Nutzwechselstrom von 110 Volt Spannung und 50 per/sec gleichzurichten. Dabei betrug die mit einem Drehspuleninstrument gemessene gleichgerichtete Komponente des Wechselstroms $^1/_2$ A. Ferner gelang es ihm unter Verwendung derselben Kristallkombination, bzw. unter Verwendung von Carborundum gegen eine Platte aus rostfreiem Stahl, Kupfer usw., 50 Per. Wechselströme von 5000 Volt Spannung gleichzurichten, wobei die gleichgerichtete Komponente 100 M.-A. betrug. Die Angaben des Instrumentes wurden mittels des Kupfervoltameters exakt nachgeprüft. Bei der Gleichrichtung dieser hochgespannten Ströme bemerkte der Verfasser an den Berührungsstellen der Kristalle ein starkes, intermittierendes Glimmlicht, das nicht zwischen den starkgepreßten Kristallen entstand, sondern die Kristallflächen in der Nähe der Berührungsfläche überzog. Diese beiden Tatsachen führten den Verfasser auf die Theorie der Gleichrichtung durch Elektrostriktion.

Die Gleichrichtung von hochgespannten Strömen bzw. von solchen von der Größenordnung eines halben Ampere mittels einer Kristallkombination elektronisch nach der vorher beschriebenen Theorie zu erklären, schien dem Verfasser aussichtslos. Nimmt man hingegen an, daß sich die Kristalle unter der einen Komponente des Wechselstromes dehnen, unter der anderen aber zusammenziehen, so erscheint es ohne weiteres verständlich, daß dadurch auch der Kontakt unter den den großen Kristall aufbauenden Mikrokristallen fester bzw. loser wird, wodurch auch der verschiedene Widerstand der Detektoren in den verschiedenen Stromrichtungen erklärt scheint. Das an den Kristallen dabei beobachtete Leuchten beruht auf sekundären Piezospannungen. Bei einer Zusammenziehung der Kristalle in der Richtung der Stromlinien muß allerdings eine Dehnung in der senkrechten Richtung (wir wollen künftig immer der Einfachheit wegen von der senkrechten Richtung sprechen, wenn der Winkel auch tatsächlich von der Kristallform abhängt und auch andere Werte haben kann) dazu auftreten, so daß in dieser Richtung der Kontakt fester wird (Fig. 1). Doch haben die Kristalle bekanntlich in den verschiedenen Richtungen verschiedene Widerstände, eine Tatsache,

1) Reißaus, Physik. Zeitschr. **28**, 223, 1928.

die ihre Ursache unter anderem in den verschiedenen freien Weglängen der Elektronen in den einzelnen Richtungen haben dürfte. Wenn also der Strom in der direkten Verbindungslinie der beiden Pole unterbrochen wird, so hat er in den anderen Richtungen nicht nur einen längeren Weg zurückzulegen, sondern er hat auch in diesen Richtungen einen wesentlich höheren, spezifischen Widerstand zu überwinden, so daß der Gesamtwiderstand um vieles höher ist als der in der direkten Richtung. Die Folge dieser Tatsache ist, daß die Güte des Detektors variiert, je nach der Richtung, in der ihm die Spannung angelegt wird. Wird die Spannung in der Richtung der gutleitenden Achse angelegt, so

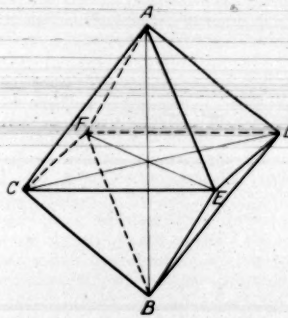


Fig. 1.
Bezeichnet man mit $AB$ die Hauptrichtung, dann sind $CD$, $EF$ die senkrechten Richtungen.

ist sein Wirkungsgrad wesentlich besser als in den anderen Achsen. Da aber auch die Stärke der Striktion von der Richtung abhängig ist, so kann ein Anlegen der Spannung an einer anderen Achse auch zur Änderung der Stromrichtung im Detektor führen. Nehmen wir z. B. an, ein Kristall habe sich bei Anlegen einer Spannung an die gutleitende Achse gedehnt, so wird er infolge des festen Kontaktes der Mikrokristalle einerseits und der Vergrößerung der freien Weglänge der Elektronen durch die Dehnung der Kristalle andererseits den Strom gut leiten. Wird jetzt die Polarität vertauscht, so wird er aus den oben angeführten Gründen zum schlechten Leiter werden. Legen wir aber diese Spannung an eine andere Achse der Kristalle, so wird er sich wohl wieder dehnen, doch wird infolge des großen Widerstandes in dieser Richtung nur wenig Strom fließen. Wird die Polarität aber vertauscht, so wird er sich zusammenziehen, wodurch sich die Kristalle in der Senkrechten dehnen müssen. Durch die Dehnung aber wird der Kontakt jetzt in der gutleitenden Richtung der Kristalle fester und es wird bei einigen Kristallen trotz des längeren Weges wegen des geringeren spez. Widerstandes mehr Strom durch den Kristall fließen als im ersten Falle. In der Tat tritt bei Bleiglanz z. B., wie auch nebst vielen anderen Reißaus fand, eine Änderung der Stromrichtung ein, je nachdem ob die Spannung an eine Spitze oder Fläche des Kristalles angelegt wird.

Auch ist bekannt, daß an den Spitzen und Kanten der Kristalle wesentlich bessere Effekte erzielt werden, als an den Flächen. Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß dem Strom ein wesentlich größerer Widerstand entgegenwirkt, wenn er senkrecht zur Spannung sich auf Umwegen durchzwängen muß, als in der direkten Richtung. Außerdem wird der Kontakt in der besserleitenden Senkrechten geringer sein, da die Stärke der Striktion in den verschiedenen Richtungen verschieden groß ist. Man sieht aus dem Gesagten bereits, wie wichtig es ist, dem Kristall den Strom in einer bestimmten Richtung zuzuführen. Bei der Kleinheit der meist verwendeten Kristalle geschieht dies aber am besten mittels Spitzen, wobei allerdings nach Reißaus auch die Kristallecke zur Spitze werden kann. Liegen alle Kristalle mit derselben Ebene nach außen, wie es wahrscheinlich bei Großflächengleichrichtern der Fall ist, kann die Stromzuführung auch durch eine Fläche erfolgen.

Auch mit der Mitteilung von Austin[1]), daß der Thermostrom an der Kontaktstelle von Kristalldetektoren dem gleichgerichteten Strom entgegenwirkt, stimmt für den Fall der guten Kontaktstellen, für welche ja diese Mitteilung nur gilt, diese Tatsache überein, da der Elektronenstrom meistens vom Bleiglanz zum Metall fließt, während der Thermostrom entgegenfließen muß, da das Metall elektronenreicher ist. Es gibt aber auch Kristalle, die in allen Richtungen dieselbe Polarität des Detektorstromes aufweisen. Der Grund dafür liegt nach dem oben Gesagten darin, daß der Widerstand der gedehnten Kristalle in allen Richtungen größer ist als in der direkten Verbindungslinie der beiden Pole.

Nach dieser Theorie ist es auch erklärlich, daß gleiche Kristalle, selbst wenn sie sich an kongruenten Stellen berühren, wie es vom Verfasser an Carborundumkristallen derselben Druse beobachtet wurde, als sehr gute Gleichrichter wirken können, eine Erscheinung, welche nach den anderen Theorien, z. B. Verschiedenheit der Elektronendichte, Loslösungsarbeit usw. nicht zu erklären wäre. Strachan hat ferner gefunden, daß die Kontaktstelle eines Detektors während des Stromdurchganges dauernd mechanische Schwingungen ausführt, eine Erscheinung,

1) Austin, Physik. Zeitschr. **9**, 253. 1908.

die als Stütze der angeführten Theorie gelten kann. Von großer Bedeutung ist die Angabe von Strachan[1]), wonach sich piezo- und pyroelektrische Kristalle nicht als Detektoren eignen. Die reinen Piezokristalle sind aber im allgemeinen sehr schlechte Leiter und kommen daher als Detektoren überhaupt nicht in Frage, wären sie aber das nicht, so würden infolge der starken Dehnungen und Kompressionen auch sehr starke Sekundäreffekte auftreten, die die angelegte Spannung auf alle Fälle fast vollständig kompensieren würden. Es zeigen aber fast alle Kristalle piezoelektrische Eigenschaften, nur in mehr oder weniger großem Maße und gerade die mit einer geringen Striktionseigenschaft versehenen Kristalle sind für Detektoren besonders geeignet, da zur Verbesserung bzw. Verschlechterung des Kontaktes schon sehr kleine Größenveränderungen genügen, diese aber infolge ihrer Kleinheit sehr schwache Sekundäreffekte erzeugen, so daß diese sekundär auftretenden Spannungen nicht imstande sind, den gleichgerichteten Strom merklich zu kompensieren. Vom Verfasser wurde ferner an Carborundumkristallen, die längere Zeit hindurch stärkere Ströme gleichzurichten hatten, ein Brüchigwerden der Kristalle beobachtet, das ebenfalls auf Striktionserscheinungen zurückgeführt werden kann. Selbstverständlich wirken bei Drusen, wie sie alle käuflichen Detektorkristalle vorstellen, nicht alle, sondern nur der Berührungskristall, in welchem der Strom gleichgerichtet wird, während die anderen nur die Stromleitung besorgen.

Sind die zur Gleichrichtung gelangenden Spannungen sehr hoch, so kann es vorkommen, daß die Mikrokristalle über die Elastizitätsgrenze hinaus gedehnt werden, wodurch der Gleichrichtereffekt verschwindet. Nimmt man aber an, daß die Elastizität in Kristallen bedingt ist durch die elektrostatischen Kräfte, die im Innern eines solchen Kristalles herrschen, z. B. zwischen Schwefel und Blei, so muß es durch Erschüttern des Kristalles möglich sein, die Atome wieder so stark zu nähern, daß sie wieder die normale Lage einnehmen. Eine solche elektrische Bindung zwischen den Atomen eines Kristalles kann man auch bei ruhenden Atomen annehmen, da die Atome von allen Seiten im Raume gehalten werden und nicht ineinander stürzen können. Aber auch bei Zugrundelegung der mechanischen Anziehung der Massen muß derselbe Effekt eintreten. Tatsächlich kann man durch Überlastung taub gewordene Detektoren durch Erschütterung wieder brauchbar machen. Es kann aber bei überlasteten Detektoren die Verschlechterung der unipolaren Leitung auch dadurch zustande kommen, daß die einzelnen Mikrokristalle durch Mikrofunken ähnlich wie beim Kohärer zusammengeschweißt werden und erst durch Erschütterung wieder auseinandergerissen werden können. Bei solchen festverkeilten oder verschweißten Kristallen kann natürlich keine Lockerung des Kontaktes auftreten und als Folgeerscheinung davon verliert der Kristall seine Detektorwirkung. Durch die Annahme der verschieden geladenen Atome ist aber auch die Elektrostriktion erklärt, da verschiedene Polaritäten die Atome nähern, bzw. entfernen, je nachdem ob die Atome von den Ladungen angezogen oder abgestoßen werden. Ist so ein Kristall aber über die Elastizitätsgrenze gedehnt, so besitzt er freie Ionen und wird dadurch zum Leiter zweiter Ordnung. Dadurch treten dann an dem Kristall Polarisationsspannungen auf, welche der Spannung des früher gleichgerichteten Stromes entgegengesetzt sind. Da diese Spannungen kleiner sein müssen als die des gleichgerichteten Stromes, so wird der nunmehr durchgehende Wechselstrom in der einen Richtung durch die Polarisationsspannung verstärkt, in der anderen geschwächt, so daß nun durch einen überlasteten Kristall der Strom wieder, allerdings in der entgegengesetzten Richtung wie zuerst, gleichgerichtet wird. Es kann aber auch als Ursache für die Stromumkehrung im überlasteten Kristalle angenommen werden, daß die Kristalle sich bei der Dehnung drehen, wodurch die Spannung an andere Kristallpunkte zu liegen kommt, an denen der Kristall überhaupt nicht anspricht oder den Strom in der anderen Richtung durchläßt. Aber auch die Tatsache, daß manche Kristalle nur bis zu gewissen Spannungen verwendbar sind, hat seine Ursache nebst chemischen Veränderungen durch die Erwärmung in der Überdehnung oder Verdrehung der Kristalle. Daher kommt es, daß Kristalle, z. B. Carborundum, für niedrige Spannungen einen schlechten Detektor geben, für hohe aber einen sehr guten. Carborundumkristalle brauchen eben zur Dehnung eine sehr starke elektromotorische Kraft, daher werden sie durch Vorspannung, bzw. Erwärmung für niedrige Spannungen sehr verbessert. Diese Erscheinung wurde an Detektoren oft beobachtet.

Die von Frau Dr. Seidl gefundene Tatsache, daß der Detektor das Gesprochene wiedergibt und an Stelle eines Telephons verwendet werden kann, läßt sich mit der Elektrostriktion und der damit verbundenen Schwingung der den Kristall umgebenden Luft erklären.

Aber auch die Erscheinung des negativen Widerstandes von Hochohmwiderständen, für die ja häufig Carborundum verwendet wird und die sowohl bei Erhöhung der Temperatur als auch der Spannung beobachtet wird, er-

1) Strachan, Wireless World **13**, 245.

klärt die Elektrostriktion. Erwärmt man nämlich einen solchen Hochohmwiderstand, in dem ja die einzelnen Kriställchen infolge der Bearbeitung regellos durcheinander liegen, so werden nebst elektronischen Vorgängen, eventuelle Vergrößerung der freien Weglänge usw., auch die Kriställchen sich vergrößern, wodurch ein inniger Kontakt und dadurch auch eine bessere Leitfähigkeit erreicht wird. Dasselbe geschieht bei Vergrößerung der Spannung. Legt man an einen solchen Widerstand eine Spannung an, so wird ein Teil der Kristalle vergrößert, der andere verkleinert. Beide Teile werden sich prozentuell die Wage halten. Der Teil der Kristalle, der sich verkleinert, scheidet aber schon bei kleinen Spannungen aus der Stromleitung aus. Die sich vergrößernden Kristalle aber werden einen immer festeren Kontakt geben, je höher die angelegte Spannung ist. Da aber der sich vergrößernde und der sich verkleinernde Anteil an Kristallen in einem solchen Widerstand numerisch gleich ist, so ist der Widerstand auch in beiden Richtungen gleich groß, da im Falle einer Änderung der Polarität die anderen Kristalle die Stromleitung übernehmen. Vorausgesetzt ist aber dabei nur, daß die Stromzuführung nicht punktförmig oder wenigstens nicht einpolig punktförmig geschieht, da sonst der Hochohmwiderstand in den verschiedenen Richtungen verschiedene Leitfähigkeiten hätte, wie es tatsächlich beobachtet wurde. Auch hier gibt es aber eine Dehnung über die Elastizitätsgrenze hinaus und auch hier genügt wieder ein Schütteln des Stabes, um die alten Verhältnisse wieder herzustellen. Auch die Polarisationsspannung kann dabei beobachtet werden.

Alle diese Erscheinungen treten aber auch beim Detektor auf. Erwärmt man nämlich den Kristall, so tritt eine wesentliche Verbesserung des Gleichrichtereffektes auf. Dies hat seine Ursache wieder in der Vergrößerung der Mikrokristalle und in einer Herabsetzung des Widerstandes des Detektors in einer Stromrichtung durch Verbesserung des Kontaktes der einzelnen Kristalle untereinander. Versuche haben ergeben, daß die Erwärmung nur bis zu einem optimalen Punkte fortgesetzt werden darf, worauf sie die Gleichrichterwirkung auch ohne den Kristall chemisch zu verändern, nachträglich beeinflußt. Auch die Tatsache konnte nach unserer Theorie vorausgesagt werden. Werden nämlich die Kristalle durch die Erwärmung so vergrößert, daß ihr Kontakt durch Zusammenziehen zufolge der angelegten Spannung nicht mehr gelockert oder nur mangelhaft gelockert werden kann, so wird die gleichrichtende Wirkung des Detektors nachlassen. Auch kann durch zu starke Erwärmung der Kontakt in der senkrechten Richtung so verbessert werden, daß der Widerstand in dieser Richtung erheblich sinkt. Bei Bleiglanz liegt dieses Optimum bei ca. 50°. Eben dasselbe bewirkt die Vorspannung, d. i. eine an den Detektor angelegte Gleichspannung, die seine Wirkungsweise ebenfalls wesentlich verbessert, doch auch nicht über ein gewisses maximales Maß ausgedehnt werden darf. Ihre Wirkungsweise ist der bei Hochohmwiderständen erklärten vollkommen analog. Aber auch nach Fortfall der Erwärmung bzw. Wegnahme der Vorspannung behält der Detektor eine verbesserte Wirkungsweise bis zum Eintritt einer Erschütterung bei. Dies hat sein Analogon in der Mechanik, wo ein gedehnter Körper die Elastizitätsgrenze noch lange nicht überschritten haben muß und dennoch nicht ganz in die Ruhelage zurückkehrt. Die Kristalle sind eben gedehnt und bleiben es auch nach Aufhören der Dehnungsursache noch ein wenig, bis sie durch einen starken Einfluß von außen wieder in die Ruhelage zurückgedrängt werden. Wahrscheinlich spielt dabei die Reibung der Kristalle untereinander eine gewisse Rolle, so daß der Reibungswiderstand größer ist als die Anziehungskräfte der Atome.

Aus den oben geschilderten Erscheinungen läßt sich folgern, daß wir in Kristallen zwei Arten der Stromleitung vorfinden, nämlich eine durch Elektronen und eine zweite durch Ionen. Letztere tritt anscheinend erst nach längerem, stärkerem Stromdurchgang ein.

Von großer Bedeutung für die Wirkungsweise der Detektoren sind kleine Beimengungen, die dem Kristall bei der Erzeugung zugesetzt werden. Wir wollen diese Beimengungen kurz Katalysatoren nennen und ihre Wirkungsweise betrachten. Viele Kristalle werden durch die Beimengungen solcher Katalysatoren als Detektoren verbessert. Doch geschieht dies nur bis zu einer gewissen Grenze; wird diese überschritten, so kann der Detektor seine Fähigkeit gleichzurichten überhaupt verlieren. Die Erklärung dieser Erscheinung ist ähnlich wie die des verbessernden Einflusses der Erwärmung und der Vorspannung. Diese beigemengten kleinen Spuren einer anderen Metallverbindung kristallisieren selbst wieder aus und setzen sich, wenn sie annähernd das gleiche spezifische Gewicht haben wie die Hauptverbindung, zwischen den Kristallen lose an. Dadurch wird der Kontakt zwischen den Detektorkristallen fester und die Folge davon ist eine Verbesserung der Wirkung. Übersteigt die Größe dieser Katalysatorkristalle nun die Größe des Zwischenraumes zwischen den Mikrokristallen, so kann wieder der Fall eintreten, daß der Kontakt infolge des Druckes nicht genügend gelockert werden kann, um den Strom merklich zu schwächen. Auch kann der Fall eintreten, daß die als Katalysatoren

zugeführten Kristalle in ihren Striktionswirkungen gerade den anderen entgegenwirken, wodurch die Gleichrichterwirkung verschlechtert wird, wenn die Katalysatorkristalle in zu großer Anzahl vorhanden sind. Fügt man Bleiglanz Silbersulfid zu, so kann man seine Wirkung als Detektor wesentlich verbessern; wird aber das Gewicht des Silbersulfides gleich dem des Bleiglanzes, so verschwindet die unipolare Leitfähigkeit überhaupt. Doch kann der Zusatz eines Katalysators auch die Wirkung eines Detektors nachteilig beeinflussen, wenn seine Kristalle sich an die zur bestleitenden Achse senkrechten anlegen. Durch diese Zwischenlagerung können die Kristalle in der zur Stromlinie senkrechten einen so innigen Kontakt gerade im Unterbrechungsfall der Stromlinie bekommen, daß diese Richtung dem Stromdurchgang einen geringeren Widerstand entgegensetzt als die andere, die selbst bei Dehnung eventuell nur einen schwachen Kontakt gibt. So hat z. B. die Beimengung von Zinksulfid gerade die entgegengesetzte Polarisierung des Bleiglanzes zur Folge als die des Silbersulfides. Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß künstliche Kristalle für Detektorzwecke besser geeignet sind als natürliche. Als Erklärung dafür dürfte wohl gelten, daß die natürlichen Kristalle unreiner sind und die Zwischenschichten der Kristalle oft von nichtleitenden Substanzen erfüllt sind, die den Widerstand des Detektors wesentlich erhöhen.

Es möge auch nicht unerwähnt bleiben, daß unsere Theorie geeignet ist, Widersprüche, die sich aus der Arbeit von Reißaus und der von Schleede und Buggisch[1]) ergeben, aufzuklären. Nach der Arbeit von Reißaus ist nämlich die Polarität des vom Detektor gleichgerichteten Stromes abhängig von der Form des Kontaktes, und zwar dermaßen, daß die Elektronen immer von der Spitze zur Fläche fließen. Nach der Arbeit von Schleede und Buggisch hingegen ist die Polarität eines Detektors festgelegt durch die verwendeten Substanzen. Im Vorhergehenden haben wir aber gesehen, daß ein Kristall dann an verschiedenen Stellen verschiedene Polarität des gleichgerichteten Stromes aufweist, wenn bei Verwendung einer Richtung der durch die direkte Verbindungslinie fließende Strom am stärksten ist, bei Verwendung einer anderen Richtung aber der Widerstand in der Verbindungslinie der beiden Pole trotz der Dehnung der Kristalle größer ist als der in den senkrechten Richtungen bei Kompression der Kristalle in der Hauptrichtung, also Dehnung in ebendiesen senkrechten Richtungen. Hingegen kann bei Verwendung anderer Substanzen der Widerstand in der direkten Richtung bei Dehnung der Kristalle immer kleiner sein als der in den senkrechten Richtungen, in welchem Falle der Kristall an allen Punkten dieselbe Polarität beibehält, nur seinen Wirkungsgrad ändert. Wir sehen also, daß es bei der Bestimmung der Polarität eines Detektors nicht so sehr auf die Form der Kontaktstelle als auf seine Zusammensetzung ankommt. Insofern sind die Arbeiten beider Forscher als richtig zu bezeichnen, doch haben beide nur einen kleinen Teil des in Betracht kommenden Materials untersucht und sind mit der Extrapolation ihre Erkenntnisse auf nicht untersuchte Substanzen zu weit gegangen. Daß die Kristalle an Spitzen besser wirken als an Flächen, scheint aus zweierlei Gründen berechtigt. Erstens, weil die Lostrennungsarbeit der Elektronen bzw. ihre Dichte an den Spitzen kleiner bzw. größer sein dürfte, und zweitens, weil durch die Spitzen ausgezeichnete Achsen laufen, in denen die Widerstände am geringsten sind. Den besten Beweis für die Arbeiten von Schleede und Buggisch haben wir in den modernen Großflächengleichrichtern, die in der einen Richtung bis zu 14 Ampere, in der anderen bloß ein bis zwei M.-A. durchlassen.

Reißaus hat ferner gezeigt, daß bei der Messung der Widerstände eines Detektors in beiden Richtungen der Widerstand in der Richtung des höheren Widerstandes allmählich abnimmt und erst nach Ablauf mehrerer Sekunden, mitunter sogar Minuten, einen konstanten Wert annimmt, der dann allerdings viel niedriger ist als der bei Wechselstrom gemessene. In der Richtung des geringeren Widerstandes aber hat er sofort seinen richtigen Wert. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, daß die Kristalle, die sich durch die angelegte Spannung komprimiert haben, durch die Erwärmung allmählich wieder dehnen, ebenso wie sich ihre durch die einseitige Kompression schon gedehnten Kristalle nach den anderen Richtungen noch mehr dehnen und dadurch eine bessere Leitfähigkeit herbeiführen. Für die Erwärmung gerade dieser senkrechten Richtungen fehlt bei Betrieb mit Wechselstrom die nötige Zeit. Die Ursache kann aber auch in einer langsam durch Stoßionisation sich erst bessernden Ionenleitung liegen.

Es bleibt uns noch die Erklärung des Schwingkristalles übrig. Sie folgt aus dem bisher Gesagten zwanglos, wenn man sich vergegenwärtigt, daß das Schwingen auf der Eigenschaft des negativen Widerstandes der Kristalle beruht. Es ist bekannt, daß nicht alle Kristalle als Schwingkristalle zu verwenden sind und unter ihnen wieder nur gewisse, ausgezeichnete Punkte. Andererseits wissen wir, daß Piezokristalle, wenn sie in Resonanz mit der angelegten Frequenz kom-

1) Schleede u. Buggisch, Physik. Zeitschr. **28**, 174, 1927.

men, ihre Leitfähigkeit sehr verschlechtern, da die an ihnen entstehende Sekundärspannung die Anregespannung bis auf einen kleinen Prozentsatz aufhebt. Es ist daher der Schwingkristall nichts anderes als ein Piezokristall. Um aber seine volle Dehnung bzw. Kompression zu erhalten, braucht er eine gewisse Anregespannung, unterhalb welcher er bloß als Leiter, allerdings mit immer schlechter werdendem Leitvermögen infolge der Sekundärspannung wirkt. Ist diese Anregespannung aber überschritten, so hat der Kristall einen negativen Widerstand. Ist er in Resonanz, so wird er als guter Schwingungserzeuger wirken. Aber auch wenn er nicht in Resonanz ist, kann die durch die oberhalb einer gewissen Anregespannung, die nötig ist, um den Kristall zwangsweise in Schwingung zu versetzen, erzeugte Sekundärspannung so groß werden, daß sie den durchgehenden Strom trotz der Spannungserhöhung schwächt und der Kristall als Kristodyn wirkt. Selbstverständlich kann man mittels eines Kristodyns auch Hörfrequenzen erzeugen, wie es ja Frau Dr. Seidl tatsächlich geglückt ist. Der Ansicht von Sixtus[1]), nach welcher der negative Widerstand durch den dem Hauptstrom entgegenfließenden Thermostrom entsteht, können wir uns infolge der Kleinheit dieses Stromes einerseits und der Trägheit der Wärmeabstrahlung andererseits nicht anschließen. Auch die Ansicht einiger Autoren, wonach das Schwingen seine Ursache in Mikroflammenbogen oder Funken zwischen den Kristallen hat, hält bei näherer Betrachtung nicht stand, da die Kristalle durch diese Flammenbogen sofort verschweißt oder wenigstens zerstört werden müßten. Es wurde z. B. im Jahre 1910 von Eccles Bleiglanz als Kristodyn verwendet, eine Substanz, die durch Funken und Flammenbogen bestimmt zerstört würde. Für die Schwingungserzeugung mittels Kristallen ist ferner bemerkenswert, daß eine Kapazität ohne Verwendung einer Selbstinduktion genügt, den Strom in Schwingungen zu versetzen. Abgesehen von der Selbstinduktion, die jedem Leiter innewohnt und die also in den verwendeten Drähten auftritt, wirkt eben der Kristall selbst als solche, da er durch seine Piezoeigenschaften Gegenspannungen erzeugt, die denen einer Induktion entsprechen und diese daher ersetzen. Diese Wirkung des Detektors als Selbstinduktion ist dem Radioamateur dadurch bekannt, daß er seinen Apparat je nach der verwendeten Detektorstellung bzw. Kombination neu abstimmen muß. Es ist dafür wohl einerseits der veränderte Ohmsche Widerstand, anderseits aber auch die Induktion maßgebend. Wir wollen nun nach der entwickelten Theorie die Kennlinie eines Detektors bestimmen (Fig. 2). Tragen wir als Abszisse die Spannungen und als Ordinate die Stromstärken auf, so bekommen wir nach der positiven Richtung eine Kurve, die ziemlich steil ansteigt. Gälte das Ohmsche Gesetz, so müßte die Kurve eine Gerade sein. Da aber noch die Kontaktverbesserung hinzukommt, wird die Kurve sehr steil verlaufen. Nähert sich die Spannung aber der im Vorhergehenden beschriebenen Anregungsspannung, dann wird die gegenelektromotorische Kraft, die unterhalb dieser relativ klein war, so groß werden, daß der Strom einen Sättigungswert erreicht,

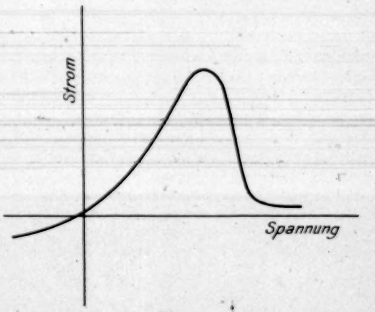


Fig. 2.
Kennlinie eines Detektors.

weil sich die Sekundär- und die Primärspannungen das Gleichgewicht halten. Wird auch dieser Punkt überschritten, so wird die Sekundärspannung so groß, daß ein Stromrückgang eintritt. In der negativen Richtung der Abszisse wird die Kurve nach Herstellung des Kontaktes in den senkrechten Kristallrichtungen längere Zeit dem Ohmschen Gesetz gehorchen, wegen des großen Widerstandes aber unter einem sehr geringen Neigungswinkel verlaufen. Tatsächlich stimmt diese Kennlinie mit den bekannten vollkommen überein.

Warum als Detektoren gerade Substanzen aus der vierten, sechsten und achten Gruppe der Elemente und ganz bestimmte Kristallformen in Frage kommen, soll Gegenstand einer späteren, über die gesamten Erscheinungen handelnden, ausführlichen Veröffentlichung werden, die sich der Verfasser für einen späteren Zeitpunkt vorbehält.

Erwähnt sei noch, daß es auch Detektoren gibt, deren gleichrichtende Wirkung auf mikroskopischer bzw. submikroskopischer Funkenbildung beruht. Diese Detektoren können aber nicht als reine Detektoren angesehen werden und fallen nicht in den Bereich unserer Betrachtungen. Für diese Detektoren spielt dann

1) Sixtus, Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 70 ff., 1928.

allerdings die Zwischenschicht eine wesentliche Rolle, die sich bei unseren Betrachtungen als unwesentlich erwies. Die Theorie der Gleichrichtung mittels Flammenbogen oder Funken in ihrer Abhängigkeit vom Material und der Form der Elektroden ist längst bekannt. Solche Detektoren können selbstverständlich auch als Schwingungserzeuger dienen. Es müssen dies aber Kristalle sein, die durch die Funkenbildung nicht zerstört oder verschweißt werden.

Die in Frage kommenden Arbeiten wurden am II. Physikalischen Institut der Universität Wien (Abt. Prof. Dr. E. Haschek) gemacht und bin ich dem Herrn Professor Haschek für seine ausgezeichneten Ratschläge aus dem reichen Schatz seiner Erfahrungen zu großem Danke verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dr. Kühnert für seine eifrige Mithilfe bei der Ausführung der Versuche.

(Eingegangen 7. Mai 1928.)

## Weitere Mitteilungen zum Kristalldetektorproblem[1]).

Von Paul Beck.

Um die Detektorwirkung der Kombinationen Galenit-Silber, Galenit-Kupfer und Galenit-Stahl zu untersuchen, habe ich eine Versuchsanordnung angewendet, bei welcher die gleichzeitige Durchführung der elektrischen Messungen und der mikroskopischen Beobachtung der Berührungsstelle möglich war. Das benutzte Mikroskop war ein mit Vertikalilluminator versehener, zu metallographischen Zwecken dienender Rejtö-Reichert-Apparat, mit etwa 150facher Vergrößerung. Zu den Messungen der Strom- und Klemmenspannung dienten entsprechende Weston-Instrumente.

Auf Grund meiner bisherigen Beobachtungen konnte ich folgende Gesetzmäßigkeiten feststellen:

Fig. 1. Spaltfläche eines natürlichen Galenitkristalles.
a) Obere Schicht scharf eingestellt. b) Untere Schicht scharf eingestellt.
Eingeritzte Gruben und Ränder einzelner Schichten sichtbar.

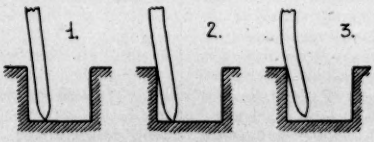


Fig. 2. Die Veränderung der Druckkraft verursacht Nadeldeformation und dadurch eine Verschiebung des Berührungsplatzes.

1) Im Anschluß an G. G. Reißaus' Mitteilung zum Kristalldetektorproblem, Physik. Zeitschr. 29, 223, 1928

1. Die Unipolarität der auch mikroskopisch gleichmäßigen und glatten Teile der Galenit-Würfelfläche zeigt sich an allen Stellen qualitativ gleich und quantitativ nur wenig verschieden.

2. Alle Kanten, sowohl die, welche Flächen begrenzen, wie auch die Ränder kleiner Gruben und Risse, verhalten sich anders, als die Flächen. Und zwar in ca. 70 Proz. der untersuchten Fälle war die Richtung verkehrt, und die Stärke der Unipolarität in sämtlichen Fällen vermindert.

Die auf den Mikrophotographien gut sichtbaren, eingeritzten Gruben entstehen schon bei relativ geringen Druckkräften und verursachen makroskopisch unverständliche Veränderungen und Umkehrungen der Unipolarität bei der Verschiebung des Berührungsplatzes und bei der Nadeldeformation (Fig.).

3. Unter natürlichen Galeniten verschiedener Herkunft wurden zwei Typen gefunden, deren Flächen einander entgegengesetzt wirkende Unipolarität zeigen.

4. Bei beiden Typen wächst der aus dem Galenit nach der „Spitze" der Metallnadel fließende Elektronenstrom langsam und unregelmäßig[1]). Der entgegengesetzt gerichtete Strom bleibt konstant, oder nimmt langsam ab. Aus diesem Grunde muß bei dem einen die Gleichstrom-, bei dem anderen die Wechselstrom-Charakteristik aus dem Gesichtspunkte der Gleichrichterwirkung günstiger ausfallen.

Meine Experimente habe ich im September 1927 auf dem Polytechnikum zu Budapest in Prof. Mišángyis Laboratorium durchgeführt. Die in den Punkten 1 und 2 enthaltenen Versuchsergebnisse sind mit denen von Herrn G. G. Reißaus in bemerkenswertem Einklang, andere aber stehen im Widerspruch zu bisher publizierten Ansichten, so daß sie bei einem Erklärungsversuche vielleicht berücksichtigt werden sollten. Derzeit beschränke ich mich auf diesen Hinweis; die Veröffentlichung einer ausführlicheren Mitteilung über diese Fragen behalte ich mir nach Vollendung weiterer Experimente vor.

Im April 1928.

1) Es war kein „Endwert" zu beobachten.

(Eingegangen 8. Mai 1928.)

## Der Geschoßwiderstand.

Von H. Lorenz.

In einer früheren Arbeit „Die Abhängigkeit des Luft- und Wasserwiderstandes von der Geschwindigkeit" (Physik. Zeitschr. **18**, 209, 1917) habe ich aus dem Bewegungszustande in der Umgebung eines festen, achsensymmetrischen Körpers mit dem größten Querschnitt $F$, der in der Achsenrichtung die Geschwindigkeit $v$ m/sec besitzt, die Widerstandsformel (11b)

$$\frac{W}{F \cdot v^2 \cdot \varkappa} = 1 + \frac{A v^4}{(v^2 - a^2)^2 + c^2 v^2} \qquad (1)$$

abgeleitet[1]), welche ersichtlich die Beiwerte $\varkappa$, $A$, $a$ und $c$ enthält. Von diesen ist nach der Herleitung für Geschosse $a$ die Schallgeschwindigkeit und $c^2$ ein Dämpfungsfaktor, während wegen

$$\left(\frac{W}{F \cdot v^2}\right)_{v=0} = \varkappa; \quad \left(\frac{W}{F \cdot v^2}\right)_{v=\infty} = \varkappa(1 + A) \qquad (1a)$$

$\varkappa$ den sog. Formwiderstandsbeiwert bedeutet, der für kleine Werte von $v$ aus Versuchen im Windkanal zu ermitteln ist, während der Zahlenwert $A$ die Lage der oberen Asymptote und mit ihr den oberen Grenzwert des Widerstandes bestimmt. Aus der Herleitung der Formel (1) erhellt ferner, daß sie sich nur auf den sog. Verdrängungswiderstand beschränkt, der etwa dem Rücktrieb der Tragfläche entspricht, nicht aber die Oberflächenreibung

$$W_1 = \varkappa_1 \cdot F_1 \cdot v^2 \qquad (2)$$

umfaßt, die mit einem anderen Beiwert $\varkappa_1$ die Körperoberfläche $F_1$ enthält. Diese ist beim Vergleich der Formel (1) mit Versuchsergebnissen zu beachten.

Da die Beiwerte $\varkappa$ und $\varkappa_1$ hinreichend bekannt sind, so bleiben nur noch diejenigen $A$ und $c^2$ zu ermitteln, wobei wir zunächst vorn stumpfe, d. h. mehr oder weniger genau vorn kugelförmig abgerundete Körper voraussetzen wollen. Solche werden bei sehr großen Geschwindigkeiten das umgebende Medium nach allen Richtungen gleichmäßig wegschleudern, so daß in diesem Bewegungszustande keine Richtung mehr bevorzugt ist. Da nun das erste Glied 1 auf der rechten Seite der Formel (1) der Wucht der fortschreitenden Bewegung entspricht, das zweite Glied aber auf Grund der Herleitung der Seitenbewegung, so muß das Ganze im Grenzfalle den Wert 3, das letzte Glied also den Wert

$$A = 2 \qquad (3)$$

annehmen, womit dieser Beiwert für kugelförmige Abrundung bestimmt ist. Andererseits besteht für den ausgezeichneten Wert der Widerstandskurve die Beziehung

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d}{dv}\left(\frac{W}{F \cdot v^2}\right) = 0 \\ \text{oder} \quad &\left[c^2 - 2a^2\left(1 - \frac{a^2}{v^2}\right)\right]\frac{2}{v^3} = 0 \end{aligned}\right| \qquad (4)$$

1) Vgl. auch Lorenz, Ballistik. 2. Aufl. 1917, S. 92 ff.

oder für den Höchstwert mit $v = v_0$

$$c^2 = 2a^2\left(1 - \frac{a^2}{{v_0}^2}\right), \tag{4a}$$

womit Gleichung (1) unter Beachtung von (3) übergeht in

$$\frac{W}{F \cdot v^2 \cdot \varkappa} = 1 + \frac{2 \cdot v^4}{(v^2 - a^2)^2 + 2a^2 v^2\left(1 - \frac{a^2}{{v_0}^2}\right)}. \tag{1b}$$

Da in diesem Falle für $v_0$ hinter dem Geschosse offenbar eine Luftleere (Kavitation) eintritt, so ist $v_0$ nichts anderes als die mit der Molekulargeschwindigkeit sehr nahe übereinstimmende Einströmgeschwindigkeit der atmosphärischen Luft in das Vakuum, die fast genau der Formel

$$v_0^2 = 2a^2;\ c^2 = a^2 \tag{5}$$

entspricht und in Gl. (1) eingesetzt

$$\frac{W}{F \cdot v^2 \cdot \varkappa} = 1 + \frac{2}{1 - \frac{a^2}{v^2} + \frac{a^4}{v^4}} \tag{6}$$

ergibt. Außerdem aber schneidet die in der Fig. 1 mit I bezeichnete Kurve die obere Asymptote beim Aufsteigen im Punkte

$$v_1^2 = \frac{{v_0}^2}{2} = a^2, \tag{7}$$

d. h. beim Überschreiten der Schallgeschwindigkeit.

Aus Gl. (1) erkennt man weiter, daß für den Sonderfall

$$c^2 = 2a^2 \tag{8}$$

der Höchstwert von (1) nur für $v = \infty$, d. h. asymptotisch erreicht wird, ohne daß die Kurve II, deren Gleichung mit (3) die Form

$$\frac{W}{F \cdot v^2 \cdot \varkappa} = 1 + \frac{2v^4}{v^4 + a^4} \tag{9}$$

annimmt, die Asymptote schneidet oder einen Scheitelwert besitzt. Dieser Fall tritt nach Versuchen von Cranz bei zylindrischen Geschossen mit ebenen Stirnflächen ein.

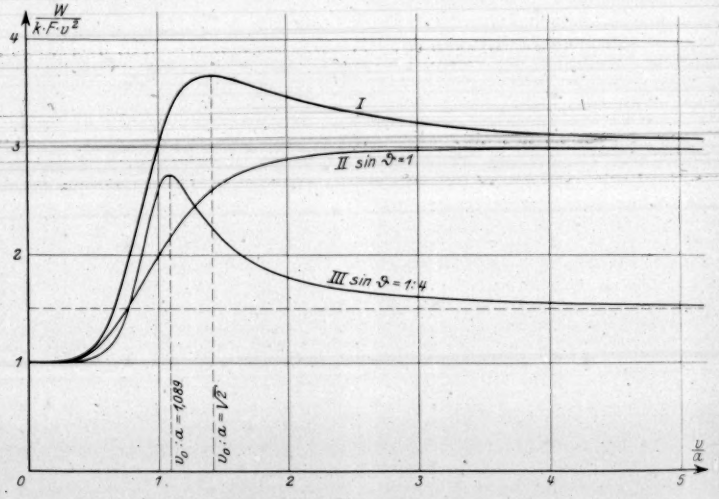


Fig. 1.

Haben wir es schließlich mit einem Spitzgeschoß mit dem halben Öffnungswinkel $\vartheta$ der Kegelspitze zu tun, so wird nur ein der Projektion entsprechender Teil der umgebenden Luft zur Seite geschleudert, wodurch sich der Beiwert $A$ Gl. (3) im Verhältnis $\sin\vartheta : 1$ verändert. In derselben Weise muß sich auch der Dämpfungsfaktor vermindern, der andererseits für $\vartheta = 90^0$, d. h. für die ebene Stirnfläche, den Wert (8) annehmen muß. Diesen Bedingungen genügen die Ansätze

$$A = 2 \cdot \sin\vartheta;\ c^2 = a^2(\sin\vartheta + \sin^2\vartheta); \tag{10}$$

mit denen (1) übergeht in die Gleichung

$$\frac{W}{F \cdot v^2 \cdot \varkappa} = 1 + \frac{2 \cdot v^4 \cdot \sin\vartheta}{(v^2 - a^2)^2 + a^2 \cdot v^2(\sin\vartheta + \sin^2\vartheta)}. \tag{11}$$

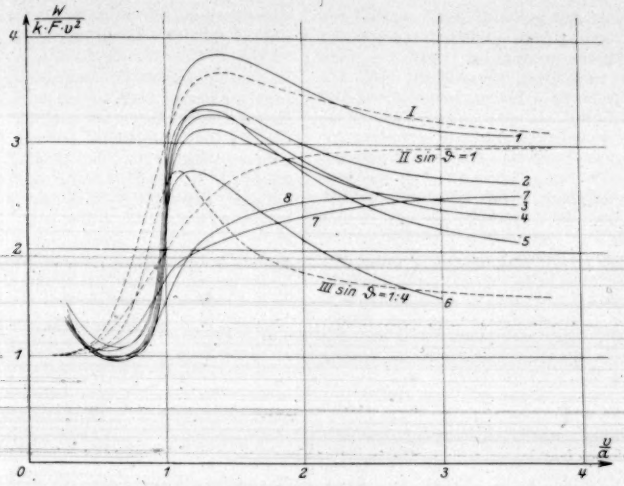


Fig. 2.

die mit $\vartheta = 90^0$ wieder (9) ergibt und für $\vartheta = 0$ mit $F = 0$ auf den selbstverständlichen Grenzfall $W = 0$ führt. Die entsprechende Kurve III hat eine obere Asymptote $1 + 2 \sin \vartheta$, die mit $v_1$ geschnitten wird, während dem Scheitel die Geschwindigkeit $v_0$ zugehört, entsprechend den Formeln (2, 6) und (10), also

$$\frac{v_0^2}{a^2} = \frac{2}{2 - \sin \vartheta - \sin^2 \vartheta} = \frac{2 v_1^2}{a^2} \qquad (12)$$

Die durch die vorstehenden Gleichungen (6), (9) und (11) dargestellten Kurven I, II und III, letztere mit $\sin \vartheta = 1/4$ entsprechend dem deutschen S-Geschoß, beziehen sich sämtlich auf die Abhängigkeit des Quotienten $W/\varkappa \cdot F \cdot v^2$ von dem Verhältnis $v : a$ nach der Zahlentafel I.

Beim Vergleich mit der Erfahrung ist die Oberflächenreibung zu beachten, welche nach Gl. (2) nur mit dem Geschwindigkeitsquadrat wächst und daher als ein konstanter Zusatz $y$ zu den Werten $W : \varkappa \cdot F \cdot v^2 = x$ unserer Formeln auftritt. Kennt man die Lage der unteren Tangente und der oberen Asymptote, nämlich $a$ und $b$, so gilt für vorn abgerundete bzw. flache Geschosse mit $A = 2$, entsprechend

Zahlentafel I.

| $v : a$ | I | II | III |
|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 1 | 1 |
| 1/3 | 1,027 | 1,024 | 1,0075 |
| 1/2 | 1,154 | 1,112 | 1,047 |
| 2/3 | 1,525 | 1,330 | 1,221 |
| 1 | 3,000 | 2,000 | 2,598 |
| 1,089 | | | 2,737 |
| 1 2 | 3,670 | 2,600 | 2,233 |
| 2 | 3,460 | 2,885 | 1,780 |
| 3 | 3,220 | 2,975 | 1,606 |
| 4 | 3,125 | 2,993 | 1,557 |
| 5 | 3,080 | 2,997 | 1,535 |
| ∞ | 3,000 | 3,000 | 1,500 |

Kurve I und II

$$x + y = a; \qquad 3x + y = b$$

und für das Spitzgeschoß mit $A = 2 \sin \vartheta = 0{,}5$, Kurve III,

$$x + y = a; \quad 1{,}5\, x + y = b$$

Nach den Kurven von O. v. Eberhard, sowie von Becker und Cranz[1]) haben wir in willkürlichen Maßstäben

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| für Kurve I | $a = 1{,}15$ | $b = 3{,}25$, | also | $x = 1{,}05$ | $y = 0{,}10$ |
| „ „ IIa | 4,00 | 11,00 | „ | 3,50 | 0,50 |
| „ „ IIb | 3,40 | 8,00 | „ | 2,30 | 1,10 |
| „ „ III | 1,15 | 1,65 | „ | 1,00 | 0,15 |

1) Artilleristische Monatshefte. 1912. September- und Novemberheft.

Hiernach hätten wir in den Fällen I und III nur die Beträge $y:x$ gleich 0,1 bzw. 0,15 von den Versuchsordinaten abzuziehen, um die Vergleichskurve zu finden, während im Falle IIa der Abzug in guter Übereinstimmung mit den Werten für I und III $y:x = 0{,}5:3{,}5 = 0{,}143$ beträgt. Der Fall IIb eines kurzen Zylinders von 8 mm Kaliber und 23,5 mm Länge fällt dagegen mit dem Verhältnis $y:x = 1{,}1:2{,}3 = 0{,}48$ aus dem Rahmen heraus, vermutlich infolge merkbarer Neigung der Geschoßachse gegen die Flugbahntangente.

Obwohl die Oberflächenreibung ersichtlich nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtwiderstandes ausmacht, so wollen wir diese doch noch mit Hilfe der anderweitig bekannten Widerstandsziffer[1]) $\zeta = 0{,}00225$ berechnen, die mit dem Beiwerte $\varkappa_1$ in Gl. (2) durch die Beziehung

$$\varkappa_1 = \zeta \cdot \frac{\gamma}{2g} = 0{,}000\,113 \cdot \gamma \quad [\varkappa g \cdot \sec^2/\mathrm{m}^4]$$

zusammenhängt. Andererseits ist nach den Versuchen von Eberhard

$$\varkappa = 0{,}0115 \cdot \gamma \ [\mathrm{kg} \cdot \sec^2/\mathrm{m}^4],$$

und daher erhalten wir mit Rücksicht auf das Verhältnis der Mantelfläche $F_1$ zum Geschoßquerschnitt $F$

$$\frac{y}{x} = \frac{\varkappa_1 \cdot F_1}{\varkappa \cdot F} = 0{,}01 \cdot \frac{F_1}{F}.$$

Für $F_1 : F = 10$ bis 15 ergeben sich daraus nahezu die oben ermittelten Werte. Angesichts der unvermeidlichen Streuung der ballistischen Versuchsergebnisse ist diese Kontrolle jedenfalls recht befriedigend.

Die unter Berücksichtigung der Oberflächenreibung auf die Höhe der unteren Tangente für $v = 0$ reduzierten Versuchskurven von Eberhard sowie von Cranz und Becker sind in Fig. 2 ausgezogen und die von mir ermittelten

Zahlentafel II.

| Nr. | $2r_1$ | $r_2$ | $2r_3$ | $l_1$ | $l_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 20 | 3,6 | 14,20 | 7,35 |
| 2 | 10 | 30 | 3,6 | 13,45 | 9,15 |
| 3 | 10 | 55 | 3,6 | 13,90 | 12,87 |
| 4 | 10 | 30 | 2,5 | 13,70 | 9,97 |
| 5 | 10 | 30 | 0 | 13,44 | 12,25 |
| 6 | 0,8 | $\infty$ | 0,1 | 1,80 | 1,40 |
| 7 | 10 | — | 10 | ? | 0 |
| 8 | 0,8 | — | 0,8 | 2,35 | 0 |

theoretischen Kurven nach den Gl. (6), (9) und (11) punktiert dargestellt. Die Versuchskurven sind mit den Geschoßformen Fig. 3 ermittelt, deren Abmessungen in Zentimeter die folgende Zahlentafel II mit derselben Bezifferung wie in Fig. 2 enthält.

Aus der Kurvenzusammenstellung Fig. 2 geht zunächst hervor, daß die beiden Linien 7 und 8 für zylindrische Geschosse nach Ausschaltung der sehr verschiedenen Reibungswerte sehr nahe denselben Verlauf zeigen, daß sie aber ziemlich weit unterhalb der Asymptote der zugehörigen theoretischen Kurve II bleiben. Recht befriedigend ist der Anschluß der Kurve I an die Versuchskurve 1 der vorn abgeflachten Granate, nicht ganz so gut der von III an die Kurve 6 des sog. S-Geschosses, vermutlich wegen des Einflusses

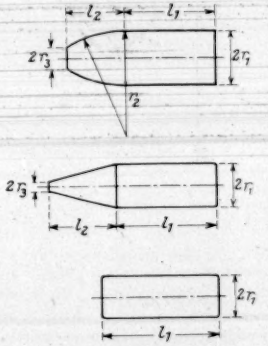


Fig. 3.

der, wenn auch geringen, Abflachung der Geschoßspitze. Die übrigen Versuchskurven liegen recht gut in dem Raum zwischen diesen Grenzfällen und lassen insbesondere die aus Gl. (11) folgende Senkung der oberen Asymptote mit der Zuspitzung des Geschoßkopfes erkennen. Da mit Ausnahme der zylindrischen Geschosse keine Versuchskurve den theoretischen Voraussetzungen genau entspricht, so ist natürlich auch keine volle Übereinstimmung zu erwarten. Man wird aber dem wirklichen Verlauf der Widerstandskurve annähernd gerecht durch Verbindung der oben entwickelten Formeln etwa im Verhältnis der Querschnittsanteile für die Abflachung und die Zuschärfung.

Die anfängliche Krümmung der Eberhardschen Versuchskurven vor ihrem Anstieg deutet auf einen mit der Geschwindigkeit $v$ linear wachsenden, zusätzlichen Reibungswiderstand, der indessen in den Kurven von Cranz nicht zutage tritt und in unseren Formeln wegen des verschwindenden Einflusses für höhere Werte von $v$ nicht berücksichtigt wurde.

1) Physik. Zeitschr. **29**, 301. 1928.

Mit den vorstehenden Entwicklungen erledigt sich auch die Berechnung der Beiwerte $A$ und $c$ der Grundformel (1) aus Versuchsreihen, wie sie von H. Falkenhagen[1]) durchgeführt wurden, da die so gewonnenen Kurven sich der Versuchskurve weniger gut anschließen als die theoretische Kurve I. Dasselbe Verfahren hatte schon Sängewald[2]) auf eine frühere von mir aufgestellte, inzwischen aber durch Gl. (1) ersetzte Formel angewendet und begreiflicherweise eine wenig befriedigende Übereinstimmung gefunden.

1) Artilleristische Monatshefte 1924, S. 19.
2) Berichte der Mathematisch-Physikal. Klasse der sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig LXXIII, 1921, S. 134.

(Eingegangen am 10. Mai 1928.)

## Ein Ventil für Arbeiten in strömenden Gasen.

Von E. Blechschmidt.

Bei Arbeiten mit strömenden Gasen verwendete man bisher zur Druckreduktion zumeist Kapillaren, die vor die Versuchsanordnung geschaltet wurden. Zur Erzielung von Druckänderungen in der Apparatur wurde der Druck in einem vor der Kapillare befindlichen Vorratsgefäß variiert. Diese Methode führt zu Schwierigkeiten, wenn nur sehr geringe Gasmengen zur Verfügung stehen, insbesondere auch dann, wenn eine Veränderung der Gasmenge im Vorratsgefäß nicht möglich ist, wie das bei Arbeiten mit den seltneren Edelgasen häufig vorkommt, wo man aus Sparsamkeitsgründen kein Gas verlieren darf. In solchen Fällen benutzt man oft ein Ventil, das die aus dem Vorratsgefäß in die Versuchsanordnung einströmende Gasmenge beliebig zu regulieren gestattet. Die Ventile aus Metall haben gewisse Nachteile, die einmal in Dichtungsschwierigkeiten liegen, bisweilen ist auch die Lebensdauer infolge der meist verwendeten Membranen begrenzt. Es wurde hier darum für einen Spezialzweck ein Ventil konstruiert, das vollständig aus Glas besteht, somit noch den weiteren Vorteil besitzt, daß es sich mit der Versuchsanordnung verblasen läßt (vgl. Fig. 2). Es hat die Form der Pumpenhähne. Das Küken erhielt keine Bohrung, sondern wurde in der Weise geschliffen, daß der obere Teil gegen die Atmosphäre abdichtet, während im unteren Teil die zu verbindenden Apparate nur an einer Stelle vollständig gegeneinander abgeschlossen werden. Dreht man den Hahn aus dieser Ausgangsstellung heraus, so wird ein allmählich sich erweiternder Spalt freigegeben, durch den das Gas in die Versuchsanordnung einströmen kann, bis nach einer Umdrehung von ca. 270° der Hahn vollständig geöffnet ist, so daß sich also auch der Apparaturteil evakuieren läßt, der hinter dem Ventil liegt. Die Ablesung der Einstellung erfolgte an einer Skala, die am Hahn befestigt ist. Für ein und dasselbe Ventil können außerdem für verschiedene Zwecke auswechselbare Küken mit anderer Spaltweite hergestellt werden. Die Regulierfähigkeit durch das Ventil ist nach höheren Drucken zu lediglich durch die Gasmenge im Vorratsgefäß begrenzt, abgesehen von den durch die Versuchsanordnung bestimmten Konstanten, also Rohrweite und Pumpgeschwindigkeit. Das beschriebene Ventil

Fig. 1.

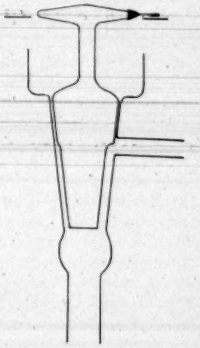

Fig. 2.

ist bisher in einer Arbeit über Kathodenzerstäubungsprobleme[1]) verwendet worden und hat sich dort gut bewährt, aber auch bei anderen Versuchen mit strömenden Gasen hat es sich an Stelle von Kapillaren als brauchbar erwiesen.

Die Herstellung des Ventils, insbesondere das Einschleifen, verursacht keineswegs erhebliche Schwierigkeiten. Bei Anwendung eines einfachen Schleifverfahrens, das für diesen Zweck ausprobiert wurde, erfordert das Ventil nur wenig mehr Arbeit als ein gewöhnlicher Pumpenhahn[2]).

1) E. Blechschmidt und A. v. Hippel, Ann. d. Physik 1928 (im Druck).
2) Das Ventil ist durch die glastechnische Werkstätte von Friedrich Weiß in Leipzig, Liebigstr. 11 zum Preise von 6.— RM zu beziehen.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, im April 1928.

(Eingegangen 9. Mai 1928.)

## Über die Ursachen, welche die Lichtempfindlichkeit des Auges als Funktion der Wellenlänge des Lichtes bestimmen.

Von F. Hauser.

In dem interessanten Aufsatz von G. I. Pokrowski[1]) ist zur Erklärung der Lage der Empfindlichkeitskurve des Auges die Hypothese aufgestellt, daß das Auge der Menschen und Tiere in erster Linie nicht mit dem direkten Sonnenlicht zu tun habe, sondern mit demjenigen, welches durch die Gegenstände reflektiert wird. Es könne angenommen werden, daß die öfters durch das Auge wahrgenommene Farbe die der Blätter und des Grases ist.

Hierzu gestatte ich mir zu bemerken, daß ich diese Hypothese bereits in den Naturwissenschaften[2]) ausgesprochen habe. Dort schrieb ich im fünften Absatz von oben:

„Bei der Frage nach der Notwendigkeit der Erhaltung eines vorwiegend blaugrün empfindlichen Dämmerungsapparates dürfte es wohl auch eine Rolle spielen, daß gerade in den Sommermonaten mit ihrer vielfach sehr langdauernden Dämmerung die Erde ein grünes Kleid trägt, so daß sowohl in dem von Wiesen und Feldern reflektierten als auch in dem das Laubdach des Waldes durchdringenden Dämmerungslicht das Blaugrün vorherrscht. Da sich die Entwicklung der Landwirbeltiere vorwiegend in vegetationsreichen Gebieten abspielte, erhebt sich übrigens allgemein, auch für den Tagesapparat, die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Lage des Empfindlichkeitsmaximums und der Beeinflussung der spektralen Intensitätsverteilung des Lichtes durch die Vegetation."

1) Physik. Zeitschr. **29**, 269, 1928.
2) Naturwiss. **13**, 197, 1925.

## Über die Ursachen, welche die Lichtempfindlichkeit des Auges als Funktion der Wellenlänge des Lichtes bestimmen[1]).

Von G. I. Pokrowski.

Zu der obenstehenden Bemerkung von Herrn Hauser zu meiner Mitteilung über die Lichtempfindlichkeit des Auges, muß ich folgendes zufügen. Die Arbeit, in der Herr Hauser seine Vermutung ausgesprochen hat, ist mir leider entgangen. Ich muß jedenfalls zustimmen, daß die Priorität in dieser Frage Herrn Hauser gehört. Andererseits freut es mich sehr, daß die Tatsache, zu welcher ich durch das Studium der Lichtreflexion an Blättern gekommen bin und welche ich quantitativ bewiesen habe, schon früher vermutet wurde, denn das deutet auf die Richtigkeit dieser Tatsache.

1) Physik. Zeitschr. **29**, 269, 1928.

## Zur Theorie der Lichtzerstreuung in der Erdatmosphäre.

Von J. J. Tichanowsky.

§ 1. Einleitung. In meinem Artikel „Theorie der Lichtzerstreuung in der Erdatmosphäre"[1]) waren in allgemeinen Zügen die Grundlagen der Theorie der Lichtzerstreuung für die absolut reine Atmosphäre behandelt. Diese Theorie läßt die Intensitäten jeder von den Komponenten des polarisierten Himmelslichtes für verschiedene Punkte der Sonnenvertikale, bei verschiedenen Wellenlängen, bei verschiedener Albedo der Erdoberfläche und verschiedener Lage des Beobachtungsortes ausrechnen. Diese Theorie berücksichtigt nur eine primäre und eine sekundäre Lichtdiffusion durch anisotrope Moleküle der Erdatmosphäre und die Diffusion des direkt von der Sonne auf die Erdoberfläche einfallenden Lichtes durch diese. Deshalb kann sie nur, als die zweite (vergleichsweise mit Berücksichtigung nur einmaliger Lichtdiffusion) Annäherung einer genaueren Theorie der Lichtzerstreuung der Atmosphäre betrachtet werden. Die wichtigsten Annahmen bei dem Aufbau dieser Theorie sind folgende:

1. Nichtbeachtung der Extinktion des Lichtes in der Erdatmosphäre,

2. Nichtbeachtung der Lichtzerstreuung der tertiären und nachfolgenden Ordnungen,

3. Vernachlässigung der Zerstreuung des vom Himmelsgewölbe auf die Erdoberfläche fallenden Lichtes durch diese,

4. Annahme der Isothermität der Erdatmosphäre ($t = 0^0$),

5. Zulassung der Gleichheit der Anisotropie der Luftmoleküle auf allen Höhen,

6. Auffassung der Erdoberfläche als genau horizontale, völlig diffus zerstreuende Ebene,

7. Zulassung dessen, daß die Dimension der Atmosphäre in der vertikalen Richtung bedeutend geringer ist, als die Dimensionen in der horizontalen Richtung,

8. Zulassung dessen, daß für alle Punkte des Himmels, die das primär oder sekundär zerstreute Licht auf den Beobachtungsort schicken, die Höhe der Sonne als ein und dieselbe gerechnet werden kann, wobei es zulässig ist, die Krümmung der Erdoberfläche nicht zu beachten.

Die Einführung der meisten der soeben angeführten Zulassungen wird gefordert, um die Komplizierung der Theorie zu vermeiden, da eine komplizierte Theorie ein geringeres praktisches Interesse hat, weil gewisse Schwierigkeiten bei ihrer Anwendung vorhanden sind.

1) Tichanowsky, Physik. Zeitschr. 28, 680, 1927.

Vorliegender Artikel enthält etliche, der Meinung des Autors nach, notwendige Vervollkommnungen der von ihm gegebenen Theorie und einige Resultate beim Vergleich der Folgerungen der Theorie und der Beobachtungen.

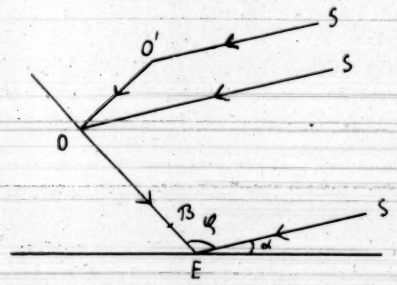


Fig. 1.

§ 2. Berücksichtigung der Einwirkung der Extinktion auf die primäre Zerstreuung. In Fig. 1 ist die Richtung $BO$ eine in der Sonnenvertikale visierte Richtung, die mit den einfallenden Strahlen der Sonne den Winkel $\varphi$ bildet. $E$ ist der Punkt der Erdoberfläche, $B$ der Beobachtungsort; $O$ und $O'$ sind einige Punkte der Atmosphäre, in welchen sich die Volumenelemente $dv$ und $dv'$ entsprechend befinden. Die Linie $SOB$ ist der Weg des Strahles, der sich in dem Punkte $O$ der primären Zerstreuung unterwirft; $SO'OB$ ist der Weg des sekundär-diffundierten Strahles. Den Luftdruck in den Punkten $O'$, $O$, $B$ und $E$ werden wir durch $H'$, $H_z$, $H_b$, $H_e$ entsprechend bezeichnen. Den normalen Druck wollen wir durch $H_0$ bezeichnen. Ferner wollen wir die Intensität des nach $OB$ gehenden Strahles durch $dJ'$ bezeichnen, wobei derselbe nur durch eine primäre, vom Elemente $dv$ entstehende Zerstreuung bedingt wird. Wir werden ihn als zwei Komponenten darstellen, $dJ'_y$, welche in der Ebene des Sonnenvertikals polarisiert ist, und $dJ'_n$, welche in der Ebene der Sonnenvertikale die elektrischen Schwingungen hat. Dann werden wir für diese Komponenten statt der Formel (3) und (4) meiner oben erwähnten Arbeit, die Extinktion beachtend, haben:

$$dJ'_y = J_0 R_z e^{-k_0(m_z - m_v)\frac{H_z}{H_0}h} \cdot e^{-k_0 m_v \frac{H_e}{H_0}h} dv \tag{1}$$

$$dJ'_r = J_0 R_z e^{-k_0(m_z - m_v)\frac{H_z}{H_0}h} e^{-k_0(m_z - m_v)\frac{H_b}{H_0}h} (a \sin^2\varphi + \cos^2\varphi)\, dv \tag{2}$$

In diesen Formeln ist $J_0$ die Intensität des einfallenden Lichtes, $R_z$ die Zerstreuungsfunktion, welche

$$\frac{3\pi^2 (n^2 - 1)^2}{r^2 \lambda^4 L (6 - 7a)}$$

gleich ist, $k_0$ — Extinktionskoeffizient des Lichtes in der Luft bei normaler Luftdichte für die gegebene Länge der Welle; $m_v$ und $m_z$ — die „Masse" der Atmosphäre bzw. in der visierten Richtung ($EO$) und in der Richtung auf die Sonne ($ES$), für den Fall, daß in dem Punkte $E$ normale Bedingungen des atmosphärischen Druckes ($H_0$) und der Temperatur ($0^0$) bestehen; $h$ die Höhe der homogenen Atmosphäre; $a$ optischer Anisotropiekoeffizient der Luftmoleküle.

Da

$$k = \frac{8\pi^3 (n^2 - 1)^2 (2 + a)}{\lambda^4 L (6 - 7a)}$$

so

$$R = Q \frac{k}{r^2},$$

wo

$$Q = \frac{3}{8\pi (2 + a)}$$

ist. Bemerken wir weiter, daß

$$k = k_0 \frac{H_z}{H_0} \quad \text{und} \quad H_z = H_0 e^{-\frac{z}{h}}.$$

Dann, $dv = \omega r^2 dr = \omega r^2 m_v dz$ einführend, wo $z$ die vertikale Richtung ist, haben wir

$$dJ'_y = J_0 Q \omega k_0 m_v \frac{H_b}{H_0} e^{-\frac{z}{h}} e^{-k_0 h\left[m_v \frac{H_b}{H_0} + (m_z - m_v)\frac{H_z}{H_0}\right]} dz$$

und eine analoge Formel für $dJ'_n$, woraus wir, die Integration ausführend, folgende definitive Formeln für die Intensitäten eines primär zerstreuten Lichtes haben:

$$J'_y = J_0 Q \omega \frac{m_v}{m_z - m_v} q_{v,b} (1 - q_{z-v,b}), \tag{3}$$

$$J'_n = J_0 Q \omega \frac{m_v}{m_z - m_v} q_{v,b} (1 - q_{z-v,b})(a \sin^2\varphi + \cos^2\varphi). \tag{4}$$

Hier ist

$$q_{v,b} = e^{-k_0 h m_v \frac{H_b}{H_0}},$$

$$q_{s-v,b} = e^{-k_0 h (m_s - m_v) \frac{H_b}{H_0}}.$$

§ 3. Berücksichtigung der Einwirkung der Extinktion auf die sekundäre Zerstreuung. Die Extinktion berücksichtigend, werden wir für die Intensität, z. B. $J_y''$ des sekundär zerstreuten Lichtes, statt der Formel (9) meiner oben erwähnten Arbeit,

$$J_y'' = J_0 \pi \omega Q^2 \iiint k_z k' \Phi_y e^{-k_0 h \left[ m_s \frac{H'}{H_0} + m_z \frac{H_z - H'}{H_0} + m_v \frac{H_b - H_z}{H_0} \right]} dr\, dr'\, d\zeta$$

haben, wo $k'$ sich auf den Punkt $O'$ (Fig. 1) bezieht, $\Phi_y$ ist ein Ausdruck, der in der Formel (9) in Klammer $\{\}$ steht, $r$ ist der Abstand $O'O$, $\zeta$ ist die Zenitdistanz des Punktes $O'$ vom Punkte $O$. Hier muß man $m_z$ mit dem Zeichen + für $\zeta < 90^0$ und mit dem Zeichen — für $\zeta > 90^0$ gebrauchen. Ferner führen wir die oben gezeigten Ausdrücke für $k_z$ und $H_z$ und analoge Formeln

$$k' = k_0 \frac{H'}{H_0} \quad \text{und} \quad H' = H_z e^{-k_0 \frac{z'}{h}},$$

ferner auch

$$dr' = m_z\, dz'$$

ein. Sodann, die Integration nach $\varepsilon$ und $z'$ ausführend, haben wir

$$J_y'' = J_0 \pi \omega Q^2 q_{v,b} \frac{m_v}{m_s - m_v} \int_0^{\pi} \Phi_y \frac{m_z}{m_s - m_z} \left| u \frac{m_s - m_v}{m_z - m_v} (1 - q_{z-v,b}) - (1 - q_{s-v,b}) \right| d\zeta,$$

wobei

$$u = 1 \quad \text{für} \quad \zeta < \frac{\pi}{2}, \qquad u = q_{s-z,\varepsilon} \quad \text{für} \quad \zeta > \frac{\pi}{2}, \qquad \left( q_{s-z,\varepsilon} = e^{-k_0 h (m_\varepsilon - m_z) \frac{H_\varepsilon}{H_0}} \right).$$

Schließlich aber haben wir

$$J_y'' = J_0 \pi \omega Q^2 q_{v,b} \frac{m_v}{m_s - m_v} \{ 2 [2A' - B' (1 + \sin^2 \alpha) - \tfrac{1}{4} C' (1 - 5 \sin^2 \alpha)] + a [-2A' (1 - \sin^2 \alpha) + B' (3 + \sin^2 \alpha) + C' (1 - 5 \sin^2 \alpha)] \}, \tag{5}$$

wo $\alpha$ die Sonnenhöhe ist,

$$A' = \int_0^{\pi} \frac{m_z}{m_s - m_z} \left[ U \frac{m_s - m_v}{m_z - m_v} (1 - q_{z-v,b}) - (1 - q_{s-v,b}) \right] \sin \zeta\, d\zeta,$$

$$B' = \int_0^{\pi} \frac{m_z}{m_s - m_z} [\quad] \sin^3 \zeta\, d\zeta,$$

$$C' = \int_0^{\pi} \frac{m_z}{m_s - m_z} [\quad] \sin^5 d\zeta.$$

Analog

$$J_n'' = J_0 \pi \omega Q^2 q_{v,b} \frac{m_v}{m_s - m_v} \{ 2 \sin^2 \varphi [2A' \sin^2 \alpha (1 - \sin^2 \alpha) + B' (1 - 9 \sin^2 \alpha + 10 \sin^4 \alpha) - \tfrac{1}{4} C' (3 - 30 \sin^2 \alpha + 35 \sin^4 \alpha)] + a \sin^2 \varphi [2A' (3 - 4 \sin^2 \alpha + 3 \sin^4 \alpha) - B' (4 - 30 \sin^2 \alpha + 30 \sin^4 \alpha) + \tfrac{1}{4} C' (9 - 81 \sin^2 \alpha + 105 \sin^4 \alpha)] + 2 \cos^2 \varphi [2A' \sin^4 \alpha + B' (1 + 7 \sin^2 \alpha - 10 \sin^4 \alpha) + \tfrac{1}{4} C' (4 - 35 \sin^2 \alpha + 35 \sin^4 \alpha)] + a \cos^2 \varphi [2A' (1 + \sin^2 \alpha - 4 \sin^4 \alpha) + B' (2 - 37 \sin^2 \alpha + 40 \sin^4 \alpha) - \tfrac{1}{4} C' (16 - 140 \sin^2 \alpha + 140 \sin^4 \alpha)] \} \tag{6}$$

Die Integrale $A'$, $B'$, $C'$ müssen, wie man sieht, für jede Wellenlänge, jede Sonnenhöhe, jede visierte Richtung, jedes $H_b$ und $H_\varepsilon$ besonders berechnet werden.

§ 4. Berücksichtigung der dreifachen Zerstreuung. Wir wollen uns mit der Ausführung der Formel auf den Fall beschränken, daß die Sonne sich am Horizont befindet und der Zenit visiert wird. Wir werden dabei die Molekülanisotropie sowie auch die Lichtextinktion nicht beachten.

In dem Punkte $O''$ (Fig. 2) unterwirft sich der Sonnenstrahl $XO''$ der primären Zerstreuung, im Punkte $O'$ zerstreut er sich zum zweiten,

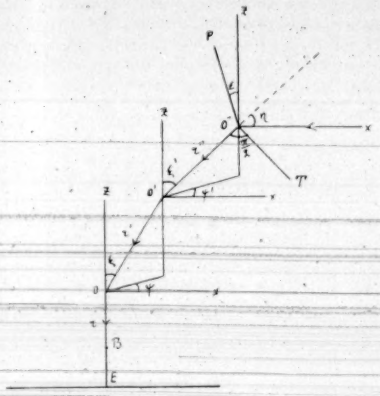

Fig. 2.

im Punkte $O$ zum dritten Male. Die Achse $z$ ist vertikal gerichtet; $O''P$ ist zur Ebene $XO''O$ senkrecht und bildet mit der Achse $O''Z$ den Winkel $\varepsilon$; $< XO''O' = \eta$; $O''T \perp O''O'$ und liegt in der Ebene $XO''O'$; $\varphi'$ und $\psi'$ sind entsprechend die Zenitdistanz und das Azimut des Punktes $O''$ aus dem Punkte $O'$; $\varphi$ und $\psi$ sind auch für den Punkt $O'$ aus dem Punkt $O$. Für zwei Intensitäten des nach $O''O'$ zerstreuten Lichtes haben wir[1])

$$dJ_p' = J_0 K'' dv'', \quad dJ_t' = J_0 K'' \cos^2\eta\, dv'' .$$

Nach einer zulässigen Vereinfachung der Ausrechnungen strebend, werden wir das sekundär nach $O''O'$ zerstreute Licht als schwach polarisiert rechnen. Davon ausgehend, nehmen wir seine Intensitäten mit Schwingungen nach zwei beliebigen zueinander und zu $O'O$ senkrechten Richtungen, z. B. $O'V$ und $O'H$, wo $O'V \perp OO'$ ist und in der Ebene $ZO'O$ liegt, $O'H \perp O'V$ und $\perp OO'$. Für die Intensitäten des nach $O'O$ zerstreuten Lichtes haben wir dann:

$$dJ_v'' = J_0 K'' K' [(\cos\varepsilon \sin\zeta - \sin\varepsilon \sin\psi \cos\zeta)^2 + (-\sin\eta \cos\psi \cos\zeta + \cos\eta \cos\varepsilon \sin\psi \cos\zeta + \cos\eta \sin\varepsilon \sin\zeta)^2]\, dv''\, dv' ,$$

$$dJ_h'' = J_0 K'' K' [\sin^2\varepsilon \cos^2\psi + \cos^2\eta (\sin\eta \sin\psi + \cos\eta \cos\varepsilon \cos\psi)^2]\, dv''\, dv' .$$

Wir drücken ferner $\eta$ und $\varepsilon$ durch $\zeta'$ und $\psi'$ mit Hilfe der Beziehungen

$$\cos\eta = \sin\zeta' \cos\psi'$$
$$\sin\eta \cos\varepsilon = \sin\zeta' \sin\psi'$$
$$\sin\eta \sin\varepsilon = \cos\zeta'$$

aus und führen

$$dv'' = r''^2 \sin\zeta'\, dr''\, d\zeta'\, d\psi',$$
$$dv' = r'^2 \sin\zeta\, dr'\, d\zeta\, d\psi,$$
$$dv = r^2 \omega\, dr$$

ein. Für die allgemeine Intensität des dreifach zerstreuten Lichtes

$$dJ''' = K (dJ_v'' + dJ_h'')(1 + \cos^2\zeta)$$

nach der Ausführung der Integration nach $\psi'$, $\psi$, $r''$, $r'$, $r$ bekommen wir

$$J''' = J_0 \omega \pi^2 P_0^3 h^3 m_v \frac{H_b}{H_0}\left(\frac{H_e}{H_0}\right)^2 [8A^2 + 4B^2 - 3C^2 - 8AB + 6BC - 2AC], \qquad (7)$$

wo

$$P_0 = K_0 r^2,$$

$$A = \int_0^{\frac{\pi}{2}} m_\zeta \sin\zeta\, d\zeta, \quad B = \int_0^{\frac{\pi}{2}} m_\zeta \sin^3\zeta\, d\zeta,$$

$$C = \int_0^{\frac{\pi}{2}} m_\zeta \sin^5\zeta\, d\zeta,$$

wobei wir durch mechanische Quadratur $A = 4{,}06$; $B = 3{,}60$; $C = 3{,}38$ bekommen[1]).

§ 5. Berücksichtigung der Diffusion des Lichtes, welcher vom Himmelsgewölbe auf die Erdoberfläche fällt an derselben. In meiner Arbeit waren (Formeln 13 und 14) Ausdrücke für die Intensitäten des direkt von der Sonne auf die Erdoberfläche fallenden und von ihr reflektierten Lichtes angeführt. Wir wollen jetzt das durch die Erdoberfläche zerstreute Himmelslicht berücksichtigen, wobei wir in den Formeln (13) und (14) die Sonnenradiation auf die horizontale Oberfläche $f_0 \sin\alpha$ durch die Summe der Sonnen- und Himmelsstrahlung, $(J_0 \sin\alpha)$ und $(J_0')$ ersetzen.

Nehmen wir ein Volumenelement $dv'$ in der Atmosphäre, dessen Lage gegen einen Punkt $E$ der Erdoberfläche durch die Koordinaten $r'$ (Abstand von $dv'$ bis $E$), Zenit-

1) In die Werte für $A$, $B$, $C$, welche in meinen oben zitierten Arbeiten angeführt sind, haben sich einige Fehler eingeschlichen, daher führen wir hier die berichtigten Werte an.

1) l. c., S. 683.

distanz $\zeta$ und Azimut $\psi$ bestimmt wird. Dann haben wir für die Intensität des Lichtes, welche durch dieses Volumenelement nach dem Punkt $E$ zerstreut wird, folgende Ausdrücke[1]):

$$dJ' = dJ'_p + dJ'_t = J_0 R' (1 + a\sin^2\eta + \cos^2\eta)\, d\upsilon' .$$

Wir beschränken uns hier nur auf das durch die Atmosphäre primär zerstreute Licht. Für die Intensität des im Punkte $E$ auf die Einheit der horizontalen Erdoberfläche vom ganzen Himmel fallenden Lichtes, erhalten wir

$$J'_0 = J_0 \int\int\int R' \left[(1 + a) + (1 - a)\cos^2\eta\right] r'^2 \sin\zeta\cos\zeta\, d\zeta\, d\psi\, dr' .$$

Indem wir die Integration ausführen, bekommen wir

$$J'_0 = J_0 P_0 h\pi \frac{H_e}{H_0}\left[2(1 + a + \sin^2\alpha - a\sin^2\alpha) D_1 + (1 - a)(1 - 3\sin^2\alpha) D_2\right], \qquad (8)$$

wo

$$D_1 = \int_0^{\frac{\pi}{2}} m_\zeta \sin\zeta\cos\zeta\, d\zeta , \quad D_2 = \int_0^{\frac{\pi}{2}} m_\zeta \sin^3\zeta\cos\zeta\, d\zeta$$

sind.

Durch mechanische Quadratur finden wir folgende Werte:

$$D_1 = 0{,}954 , \; D_2 = 0{,}624.$$

§ 6. Einige zahlenmäßige Ausrechnungen; Beziehung der Theorie zu den ausgeführten Beobachtungen. Die Formeln (7), (8), (11), (12), (13) und (14) meiner vorausgehenden Arbeit und die Formeln (7) und (8) dieses Artikels benutzend, wollen wir die allgemeine Intensität des vom Zenit kommenden Lichtes bei der Sonnenhöhe $0^0$, für $\lambda = 550\,\mu\mu$, für den auf der Erdoberfläche sich befindenden Beobachtungsort berechnen, wobei wir den letzteren auf dem Meeresniveau annehmen. Wir bekommen dann, die Extinktion nicht berücksichtigend, folgende Werte:

$$J' = 83 \text{ Proz.}; \; J'' = 14{,}4 \text{ Proz.}; \; J''' = 2{,}0 \text{ Proz.}; \; J'''_e = 0{,}6 \text{ Proz.}^2)$$

Hier sind entsprechend $J'$, $J''$, $J'''$ Intensitäten des einfach, zweifach und dreifach zerstreuten Lichtes, $J'''_e$ Intensität des Lichtes, welches von der Erdoberfläche reflektiert ist (die Albedo der Erdoberfläche wird dabei gleich 0,1 angenommen). Was die Größe der Polarisation anbetrifft, so ist sie bei denselben Bedingungen, im Falle der Berücksichtigung nur einer primären Zerstreuung — 912 im Falle der Berücksichtigung der primären und sekundären Zerstreuung — 839, im Falle der Berücksichtigung $J'$, $J''$, $J'''$ — 834, bei Berücksichtigung $J'$, $J''$, $J'''$, $J'''_e$ — 817 ($J'''$ wird dabei als unpolarisiert angenommen). Aus den soeben angeführten Zahlen sieht man, die Polarisationsgröße mit einer Genauigkeit bis zu einigen Promillen nehmend, daß man sich völlig auf die Berücksichtigung nur der primären, sekundären und tertialen Zerstreuung beschränken kann. Es ist verständlich, daß bei Sonnenhöhen $> 0^0$ es notwendig ist, die Lichtdiffusion durch die Erdoberfläche zu berücksichtigen, und zwar nur die Diffusion des Lichtes, welches direkt von der Sonne auf den Erdboden niederfällt. Es ist ebenso notwendig die Lichtdiffusion der Erdoberfläche bei der Sonnenhöhe $0^0$ zu berücksichtigen, wenn die Albedo der Erdoberfläche ziemlich groß ist, wie z. B. wenn die Erdoberfläche mit Schnee bedeckt ist. So ist bei Albedo 0,64 (alter Schnee)[1]) die Polarisation schon 793 und bei Albedo 0,89 (Schnee mit leicht gefrorener Oberschicht) ist sie gleich 783. Im Durchschnitt gerechnet haben wir die Herabsetzung der Polarisationsgröße infolge der Schneedecke 817 — 788 = 29. Nach einigen (24) Beobachtungen in Simferopol im Dezember-Februar war die Polarisation ($\lambda = 530\ \mu\mu$) bei der Abwesenheit der Schneedecke 795, bei der Anwesenheit der Schneedecke 764, d. h. die berechnete Herabsetzung der Polarisation stimmt mit der beobachteten überein.

Was den Einfluß der Extinktion anbetrifft, so finden wir für $\lambda = 550\ \mu\mu$, $H_p = H_e = H_o$, $\alpha = 0^0$, $\varphi = 90^0$ durch mechanische Quadratur

$$A' = 0{,}30 \;\; B' = 0{,}26, \;\; C_i = 0{,}25.$$

Mit Hilfe dieser Werte haben wir für die Intensitäten des primär ($J'$) und sekundär ($J''$) zerstreuten Lichtes

$$J' = 87{,}8 \text{ Proz. und } J'' = 12{,}2 \text{ Proz.},$$

und für die Polarisationsgröße

$$p = 860 .$$

1) l. c., S. 683.

2) Der Wert des optischen Anisotropiekoeffizienten für Luft wird dabei gleich 0,046 angenommen. Diese Zahl ist der Mittelwert aus den von Rayleigh, Gans, Raman und Rao, Cabannes erhaltenen und weiter unten angeführten Messungswerten $a$ und aus den Werten $a^*$, welche aus den $a$-Werten des Stickstoffs und des Sauerstoffs und dem Werte des Mischungsverhältnisses berechnet sind:

| | $a$ | $a^*$ |
|---|---|---|
| Rayleigh (II Serie) . . . | 0,050 | 0,051 |
| Gans . . . . . | — | 0,038 |
| Raman und Rao . . . . | 0,044 | — |
| Cabannes (II Serie) . . | 0,041 | 0,043 |
| Mittel: | 0,046 | |

1) Die Messungsresultate von C. Dorno (Pernter-Exner, Meteor. Optik 1922, S. 708).

Der Einfluß der Extinktion drückt sich also aus in der (begreiflichen) Intensitätsverminderung des zweifach zerstreuten Lichtes gegenüber der Intensität des einfach zerstreuten und in der damit verbundenen Vergrößerung der Polarisation. Wenn wir noch die dreifache Diffusion und die Lichtdiffusion von der Erdoberfläche berücksichtigen, so erhalten wir wahrscheinlich die Verminderung der Polarisationsgröße bis zu 850—845 Promille. Hierzu wollen wir bemerken, daß mittels der direkten Beobachtung auf Ai-Petri und in Simferopol bei der reinsten Atmosphäre die Werte der Polarisation 847 und 846 sich ergeben würden.

Simferopol, Pädagogisches Institut, 20. März 1928.

(Eingegangen 3. April 1928.)

# BESPRECHUNGEN.

**E. Petzold, Elementare Raumakustik.** Gr. 8°. XII u. 129 S. Mit 50 Abb. Berlin, Bauwelt-Verlag. 1927. M. 7.—.

Das gesteigerte Interesse der Architekten an auch „akustisch gefälligen Bauten" ist die Ursache für das Erscheinen der vorliegenden Raumakustik. Der Verf. entstammt selbst dem Kreise der Baufachleute, an die sich das Buch hauptsächlich wendet. Die in den ersten 4 Abschnitten behandelten psychophysiologischen Fragen sowie die akustische Meßtechnik benutzen Maßeinheiten, die von den in der Physik üblichen Definitionen abweichen. Daß der Verf. bei seinen Messungen, aus denen er einfache, formelmäßige Beziehungen ableitet, stets das Ohr mitbenutzt und nicht allein physikalische Meßmethoden anwendet, ist zu begrüßen, da man doch zu Raumgebilden kommen will, die für Menschen mit normaler Hörfähigkeit geeignet sind. Trotzdem wird es nötig sein, physikalisch besser definierte Schallsender und -empfänger zu benutzen als Pfeifen und Kohlemikrophone. Hiervon abgesehen kann man den in den weiteren Abschnitten des Buches vorgetragenen Darlegungen über Schallrückwurf, Nachhall, Deutlichkeit und Klangtreue, Anhall, stehende Wellen, raumakustische Beeinflussung der Schallquelle usw. nur zustimmen. E. Lübcke.

**J. Horn, Gewöhnliche Differentialgleichungen.** 2., völlig umgearbeitete Auflage. (Bd. 10 der Sammlung: Göschens Lehrbücherei, 1. Gruppe: Reine Mathematik.) Gr. 8°. VIII u. 197 S. Mit 4 Fig. Berlin u. Leipzig, W. de Gruyter & Co. 1927. M. 9.—, in Leinen geb. M. 10.50.

Diese 2. Auflage ist gegenüber der ersten elementareren Inhalts und geringeren Umfangs. Bei der Auswahl des Stoffes sind Gegenstände, welche Anwendungen zulassen, bevorzugt. Inhalt: Elementare Integrationsmethoden; Existenzbeweise im reellen und komplexen Gebiet (Methode der schrittweisen Annäherung); numerische und graphische Näherungsmethoden; lineare Differentialgleichungen (insbes. kleine Schwingungen); lineare Differentialgleichungen im komplexen Gebiet; Abhängigkeit der Lösungen von Parametern u. Anfangswerten; Singularitäten nichtlinearer Differentialgleichungen. Zur Einführung in die Theorie der Differentialgleichungen, vor allem auch für solche, welche die spätere Anwendung der Theorie im Auge haben, wird das treffliche Werk ein höchst zuverlässiger und geeigneter Führer sein und ist daher der Aufmerksamkeit des theoretisch interessierten Physikers wert. Haupt.

**H. v. Sanden, Mathematisches Praktikum.** 1. Teil. (Bd. 27 der Sammlung: Teubners technische Leitfäden.) Kl. 8°. IV u. 122 S. Mit 17 Fig. im Text sowie 20 Zahlentafeln als Anhang. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1927. Geb. M. 6.80.

Die vorliegende Aufgabensammlung bedarf für den Physiker kaum einer Empfehlung. Stellt sie sich doch als Ziel, in die Methodik der numerischen Behandlung von Fragen einzuführen, wie sie sich in den Anwendungen (insbesondere auch in der Physik) darbieten. Demgemäß sind die zahlreichen Beispiele vollständig durchgerechnet (unter Diskussion der erreichten Genauigkeit). Außerdem wird jeweils der Gang der Lösung beschrieben. Die erforderliche Theorie ist am Anfang eines jeden Kapitels kurz zusammengestellt. Der Inhalt gliedert sich so: Einleitung; Rechenschieber; der Satz von Taylor; Auflösung von Gleichungen; Ausgleichsrechnung; Integration, Differentiation, Interpolation; harmonische Analyse. Referent hält die Aufgabensammlung für höchst begrüßenswert und möchte ihr eine recht große Verbreitung wünschen. Haupt.

**H. Remy, Die elektrolytische Wasserüberführung und ihre Bedeutung für die Theorie der wäßrigen Lösungen.** (Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, 19. Band, 2. Heft.) Gr. 8°. 72 S. Mit 9 Fig. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1927. M. 6.50.

Der Verfasser bespricht in diesem Heft die Versuche, das beim Stromdurchgang durch Lösungen überführte Wasser zu messen. Dabei sind zwei Methoden verwendbar, einmal die Konzentrationsverschiebung neutraler Molekeln, zweitens die Fixierung einer Mittelschicht durch Diaphragmen; erstere stammt von Nernst, die zweite hauptsächlich von Remy. Beide Methoden ergeben bei richtiger Messung das Gleiche. Die Auswertung erfolgt für bestimmte Ionenhydrate, nicht für elektrodynamische Wasserdipolmitführung. Über das weite Gebiet wird ein klarer Abriß gegeben. G.-M. Schwab.

**Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen.** 8°. XV und 325 S. Mit 43 Abb. und 7 Tafeln. 9. u. 10. umgearbeitete und vermehrte Aufl. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff. 1927. Preis geb. M. 12.—.

Das Werk, von dem jetzt nach einer Pause von einigen Jahren die 9. und 10. Auflage vorliegt, ist bereits so weit eingeführt und bestens bekannt, daß sich eine eingehendere Würdigung erübrigt. Verf. ist der Ansicht, daß zwar sein eigentlicher Zweck, der einer Propaganda- und Kampfschrift, der sich ja auch im Titel ausspricht, heute erfüllt ist, daß es sich aber trotzdem noch empfiehlt, die Eigenart der kolloiden Erscheinungsform vor unrichtigen Einstellungen von Fachgenossen zu schützen, ganz abgesehen von der Absicht, ein aus einer Feder stammendes Lehrbuch des Gebietes nicht nur für Studierende, sondern auch für Fachchemiker zum Einarbeiten zu schaffen. Von dem letzten Gesichtspunkt aus ist auch die zusammenfassende Referatenliteratur weitgehend angeführt. Ein großer Teil des Werkes, etwa die Hälfte, ist völlig umgeschrieben worden, insbesondere die technischen Anwendungen, die hier für den Nichttechniker sehr instruktiv dargestellt sind. G.-M. Schwab.

**O. Ruff, Einführung in das chemische Praktikum.** 8°. IV u. 86 S. Mit 9 Abb. Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft. 1927. M. 4.80.

Das vorliegende Büchlein ist ein Handbuch für die chemische Laboratoriumsarbeit der Chemiker, Hüttenleute und Oberlehrer. Die Anlage weicht insofern von dem üblichen Ausbildungsgange ab, als den vorbereitenden Versuchen über die einzelnen Stoffklassen ein gegenüber der eigentlichen analytischen Arbeit verhältnismäßig weiter Raum gelassen wird. Das ist zweifellos ein Vorteil, da der gewandte Analytiker, der trotzdem von anorganischer Chemie vor der Examenvorbereitung noch wenig Ahnung hat, eine allzu häufige Erscheinung bildet. Wer das vorliegende Buch sorgsam durchgearbeitet hat, wird dagegen eine äußerst solide anorganische Bildung besitzen, da es geradezu zu intensivster Lehrbuchbenutzung zwingt. Aus der Unterrichtspraxis heraus wird man freilich die Frage stellen müssen, ob die sinngemäße Benutzung, zumal in dem gegenüber Technischen Hochschulen freieren Betrieb der Universitätslaboratorien, tatsächlich erzwungen werden kann. Über das intensiv geübte System der Fragezeichen bestehen ja zweierlei Meinungen. Zu begrüßen ist die zeitsparende Einführung der Zentrifuge in das anorganische Praktikum. G.-M. Schwab.

**A. Mangin und W. Tschikolew, Drei grundlegende und gemeinverständliche Arbeiten zur Scheinwerferfrage,** übersetzt von A. Sonnefeld (Oswalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 219). Gr. 8°. XII u. 133 S. Mit 48 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1927. M. 6.50.

Das Buch umfaßt zwei Arbeiten des französischen Oberst Alphonse Mangin, geb. 1825, über das „System der optischen Telegraphie für die Verteidigung von Paris", Paris 1874, und „Untersuchung verschiedener optischer Einrichtungen zur Prüfung ferner Gegenstände mit elektrischem Licht", Paris 1878, sowie eine kurze Abhandlung des russischen Oberst Tschikolew über „die Prüfung elektrischer Scheinwerfer auf photographischem Wege", St. Petersburg 1892.

Die erste Arbeit, in der verschiedene optische Signalgeräte vom fernrohrartigen Linsenscheinwerfer bis zu einem Spiegelscheinwerfer von 40 cm Durchmesser mit den dazugehörigen Empfangsgeräten beschrieben werden, hat in der Hauptsache historisches Interesse. Die vier Anmerkungen (ca. 12 Seiten stark), in denen mit großer Anschaulichkeit die Helligkeit des Gebers und Empfängers sowie die der Gesamteinrichtung berechnet wird, werden jedoch auch jetzt noch manchem auf Nachbargebieten Arbeitenden wertvolle Aufschlüsse geben.

In der zweiten Untersuchung werden die Formeln für Helligkeit und Streuung von Linsenscheinwerfern, Scheinwerfern mit Kugelspiegeln und mit dem nach Mangin benannten Linsenspiegel entwickelt. Auch hier ist von besonderem Interesse die Anmerkung *A*, die die Durchrechnung des Mangin-Spiegels enthält, der seinerzeit in der Scheinwerfertechnik dem sphärischen Spiegel gegenüber einen großen Fortschritt bedeutete.

In der dritten kurzen Abhandlung von Tschikolew ist eine Prüfmethode für Scheinwerferspiegel beschrieben, die darin besteht, das Bild eines Koordinatennetzes in dem Hohlspiegel zu photographieren, eine Methode, die zu schneller Prüfung der Spiegel viel angewandt wurde.

Helmuth Schering.

## Personalien.

**(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)**

**Habilitiert:** An der Universität Berlin Fräulein Dr. Gertrud Kronfeld für Chemie, an der Universität München der Konservator des Chemischen Laboratoriums daselbst Dr. Georg Maria Schwab (früher in Würzburg) für Chemie.

**Ernannt:** Der Privatdozent an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Paul Knipping zum a. o. Professor für Röntgenphysik und Röntgentechnik ebenda, Dr. Alexander Meissner zum Honorarprofessor für Maschinenbau an der Technischen Hochschule Berlin, Dr. T. B. Johnson zum Sterling Professor für Chemie an der Yale University in New Haven, der Privatdozent der Physik an der Universität zu Wien Dr. Hugo Sirk zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Ljubljana (Laibach).

**Vom Lehramt zurück:** Der ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Richard Lorenz.

## Gesuche.

**Die Schule Schloß Salem (Baden)**
**sucht einen erfahrenen und wissenschaftlich interessierten**
**Physiker**
**der die Methoden der Arbeitsschule kennt und sich zutraut, die Neueinrichtung eines Laboratoriums zu organisieren.**
**Bewerbungen sind zu richten an:**
**Schule Schloß Salem (Baden)**

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.